ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN UND C. DRUCKER

103. BAND, 1./2. HEFT

MIT [illegible] FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

1922

Ausgegeben am [illegible] November 1922

Inhalt.

Inhalt von Band 103.

Heft 1 und 2.

Ausgegeben am 28. November 1922.

Heft 3 und 4.

Ausgegeben am 28. Dezember 1922.

Heft 5 und 6.

Ausgegeben am 15. Januar 1923.

Bücherschau.

Elektrokapillarkurven in nichtwässerigen Lösungen.

Von

H. Wild.

(Mit 19 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 7. 22.)

Die Aufgabe.

In der Arbeit von E. Baur und S. Kronmann „Über die Ionenadsorptionspotentiale“ [1]) wird darauf hingewiesen, dass man über die Grösse des Potentialsprunges an der Grenze zweier unvollständig mischbarer Flüssigkeiten, wenn Verteilungsgleichgewicht besteht, auf eine bestimmte Weise Aufschluss erhalten kann. Betrachtet man nämlich die Kette

$$M \mid MS \mid MS \mid M$$

Phase I Phase II

$$\pi_1 \quad \pi_3 \quad \pi_2$$

wo M ein Metall bedeutet und MS ein Salz dieses Metalls, das in der Phase I und in der Phase II in solchen Konzentrationen aufgelöst ist, dass die beiden Phasen in bezug auf das Salz im Verteilungsgleichgewicht stehen, so ist, vorausgesetzt, dass auch die beiden Lösungsmittel selbst sich untereinander in das Verteilungsgleichgewicht gesetzt haben, die elektromotorische Kraft der Kette Null, da ja eine kleine elektrolytische Verschiebung an dem chemischen Zustand nichts ändern, in dem Gebilde also auch keine elektrische Energie aus chemischer entstehen kann [2]) Es ist sonach

$$\pi_1 - \pi_2 + \pi_3 = 0.$$

[1]) E. Baur und S. Kronmann, Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 81 (1916).

[2]) Vgl. R. Luther, Zeitschr. f. physik. Chemie **19**, 567 (1896).

Sind wir nun imstande, π_1 und π_2 einzeln zu bestimmen, so könnte die Phasengrenzkraft π_3 sogleich ausgewertet werden. Mittel, um Einzelpotentialsprünge zu messen, stehen uns in der Verwertung von Elektrokapillarkurven zur Verfügung. Dieses Hilfsmittel ist allerdings zwei Beschränkungen unterworfen.

Man ist erstens in der Praxis auf Quecksilber als metallische Phase angewiesen, da bei Amalgamen Verwicklungen eintreten[1]), die der Deutung der bezüglichen Elektrokapillarkurven Schwierigkeiten entgegenstellen. Diese Einschränkung ist indessen für unseren Zweck nicht besonders hinderlich, da man ja den Phasen I und II ausser dem passenderweise schwerlöslich zu wählenden Quecksilbersalz noch beliebige andere Salze zusetzen kann, so lange sie nur mit Quecksilber chemisch verträglich sind.

Wesentlicher ist die zweite Beschränkung, der wir in der Auswahl der zu lösenden Salze unterworfen sind. Aus den ausgedehnten Untersuchungen Gouy's[2]) und aus neuerlichen ergänzenden Messungen von H. Freundlich und M. Wreschner[3]) weiss man, dass die Lippmannsche Elektrokapillarkurve Deformationen erfährt, wenn in der wässerigen Lösung, die an die kapillare Quecksilberkuppe angrenzt, sogenannte „kapillaraktive“ Ionen vorhanden sind. Es sind dies solche Ionen, die, wie wir aus anderweitiger Erfahrung wissen, an Phasengrenzen in ausgeprägter Weise adsorbiert werden[4]). Indem sich über die Nernstsche Doppelschicht die Doppelschicht der Ionenadsorption lagert, wird die von der ersteren bestimmte Lage des Maximums der Lippmann-Kurve nach der Seite einer tieferen oder höheren Polarisation verschoben, je nachdem es sich um die Adsorption eines Kations oder Anions handelt.

Es ist einleuchtend, dass in solchen Fällen das Maximum nicht mehr zusammenfällt mit dem isoelektrischen Punkt und dann ungeeignet ist, um aus ihm den Betrag des Nernstschen Potentialsprunges π_1 oder π_2 zu bestimmen. Ich hatte mich daher bei der Auswahl der zwischen den beiden Lösungsphasen zu verteilenden Salzen auf solche zu beschränken, die nach bisheriger Erfahrung möglichst wenig kapillaraktiv sind.

Die Frage, ob die dann zu erhaltenden Maxima der Lippmann-Kurve den isoelektrischen Punkt getreu wiedergeben, darf man heute

[1]) V. Rothmund, Zeitschr. f. physik. Chemie **15**, 1 (1894).
[2]) Gouy, Ann. de Chim. et de Phys. (7) **29**, 145 (1903); (8) **8**, 291 (1906); (8) **9**, 75 (1906).
[3]) H. Freundlich und M. Wreschner, Kolloidzeitschr. **28**, 250 (1921).
[4]) Vgl. H. Freundlich, Kapillarchemie, 2. Aufl., S. 397—406, Leipzig 1922.

wohl unbedenklich bejahen. Die beiden neuesten lehrbuchmässigen Darstellungen der Elektrokapillarität, die von M. Trautz im Graetzschen Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus[1]) und die von H. Freundlich in seiner Kapillarchemie[2]), kommen übereinstimmend zum Schlusse, dass in einigen, jetzt gut bekannten Fällen, vorweg in Lösungen von Kaliumchlorid, Kaliumnitrat und Schwefelsäure, das Maximum der Lippmann-Kurve erlaubt, den absoluten Betrag eines Nernstschen Einzelpotentialsprunges zutreffend zu bestimmen. Nachdem Nernst[3]) gezeigt hatte, dass die Grenzflächenspannung des Quecksilbers in der Tat mit der Mercuroionkonzentration in der von der Theorie geforderten Weise sich ändert, waren es wohl hauptsächlich die gute von Krumreich[4]) erzielte Übereinstimmung mit der Tropfelektrode und der nach F. Krüger und Krumreich[5]) fast völlig exakte Anschluss der gegen Kaliumnitratlösung aufgenommenen Elektrokapillarkurve an die Formel von G. Lippmann und Helmholtz, welche das Zutrauen in die Gleichsetzung von isoelektrischem Punkt und Maximum der Lippmann-Kurve festigten. Hiervon darf also als von einer fest begründeten und nicht mehr umstrittenen Tatsache ausgegangen werden.

Man durfte es daher unternehmen, den vorerwähnten Flüssigkeitspotentialsprung π_3 zu bestimmen, indem Elektrokapillarkurven aufgenommen wurden gegen eine möglichst grosse Zahl von paarweise im Verteilungsgleichgewicht stehenden Flüssigkeiten. Die Flüssigkeiten mussten solche Salze enthalten, mit denen man in Wasser die richtigen Kurven und Maxima bekommt; also kommen zunächst Chlorkalium und Kaliumnitrat in Betracht, aber auch Mercuronitratlösung mit Salpetersäure angesäuert, womit F. Krüger und Krumreich[6]) ebenfalls brauchbare Messungen erhalten hatten.

Über Elektrokapillarität gegen nichtwässerige Lösungen ist nicht viel bekannt. Immerhin ergibt eine Durchsicht der Literatur, dass es nicht aussichtslos erscheint, auch gegen nichtwässerige Lösungen ordentliche Kurven zu bekommen. Nachdem zuerst Campetti[7]) sich

---

[1]) Bd. I, Abschnitt Galvanische Elemente, S. 695, 698, Barth, Leipzig 1918.

[2]) H. Freundlich, 2. Aufl., S. 396, Akadem. Verlagsges., Leipzig 1922.

[3]) Nernst, Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 29 (1897).

[4]) Krumreich, Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 622 (1913).

[5]) F. Krüger und Krumreich, Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 622 (1913).

[6]) F. Krüger und Krumreich, a. a. O.

[7]) Campetti, Atti della Accad. delle Sc. di Torino **29**, 62, 228 (1893), zitiert nach M. Trautz, Galvan. Elemente in Graetz, Handb. d. Elektr., Bd. I, S. 685 (1918).

mit alkoholischen Lösungen befasst hatte, verwendete Krumreich[1]) sogar mit besonderem Vorteil Lösungen mit 90%igem Alkohol. Ihnen schliessen sich Messungen von E. Newbery[2]) an mit an Salz gesättigten, absolut alkoholischen Lösungen, die zum Ausgangspunkt für meine Arbeit wurden. Zuvor hatte schon Gouy in seiner dritten Arbeit aus dem Jahre 1906[3]) orientierende Messungen an einer Reihe nichtwässeriger Flüssigkeiten („corps purs, additionés d'un peu d'eau") und an Gemischen von Pyridin — Aceton, Methylalkohol — Anilin, Methylalkohol — Chloroform angestellt und gefunden, dass sich regelmässige Lippmann-Kurven an ihnen gewinnen lassen. Somit erscheint es fast auffallend, dass von diesem Hilfsmittel zur Bestimmung der Phasengrenzkräfte π_3 nicht schon längst ein systematischer Gebrauch gemacht worden ist. Vermutlich liess man sich von theoretischen Bedenken bezüglich der Auswertung der Kurven abhalten.

Seitdem Nernst[4]) spezifische Ionenteilungskoeffizienten k^+ und k^- (für Kation und Anion eines Salzes) eingeführt hatte, die von dem Teilungsverhältnis k des undissoziierten Salzes zu unterscheiden seien, und für den daher rührenden Potentialsprung π_3 beim Verteilungsgleichgewicht die Formel gegeben hatte[5]):

$$\pi_3 = \frac{RT}{F} \ln k^+ \frac{C_{\text{I}}}{C_{\text{II}}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{k^-} \frac{C_{\text{II}}}{C_{\text{I}}},$$

wo C_{I} und C_{II} die Ionenkonzentration in der Phase I und in der Phase II bedeutet, bestand ein bestimmtes Interesse an einer Methode zur Messung von π_3. Allein noch 1902 mussten E. H. Riesenfeld[6]) und übereinstimmend 1906 E. Abel[7]) feststellen, dass π_3 der direkten Messung „zur Zeit unzugänglich" sei. Bei Messungen von Ketten, wie die von E. Baur und Kronmann[8]) untersuchten, bekommt man entweder die Differenz zweier π_3 oder man muss rechts und links von der einen Phasengrenze zwei Salze verteilen, wodurch andere Verwicklungen entstehen. Demgegenüber scheint die Bestimmung von π_3 nach der oben angeschriebenen Gleichung aus der Differenz $\pi_1 - \pi_2$ weit eindeutiger.

---

[1]) Krumreich, a. a. O.
[2]) E. Newbery, Journ. Chem. Soc. London **107**, 852, 1520 (1915).
[3]) Gouy, Ann. de Chim. et de Phys. (8) **9**, 75 (1906), Kap. II und III, S. 132—134.
[4]) Nernst, Zeitschr. f. physik. Chemie **8**, 138 (1891); **9**, 137 (1892).
[5]) Vgl. auch E. Abel, Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 612 (1906).
[6]) E. H. Riesenfeld, Ann. d. Phys. (4) **8**, 616 (1902).
[7]) E. Abel, a. a. O.
[8]) E. Baur und Kronmann, a. a. O.

Man könnte noch daran denken, das π_3 aus der Verschiebung eines kapillaren Meniskus an der Grenze der beiden flüssigen Phasen unmittelbar zu bestimmen, wenn bei Polarisation von π_3 eine Elektrokapillarkurve erhalten werden kann. Vorläufige Versuche, welche zeigen, dass man bei der Elektrolyse zweiphasiger Flüssigkeitsketten Verschiebungen eines kapillaren Meniskus tatsächlich erhält, rühren von Krouchkoll[1]) her. Doch lässt sich denselben nicht entnehmen, ob man eine Lippmann-Kurve mit ausgeprägtem Maximum verwirklichen kann. Mehrfache Verwicklungen sind zu erwarten[2]), so dass es vorläufig eher geboten schien, der Messung von π_1 und π_2 sich zuzuwenden.

Es gibt eine gewisse Andeutung dafür, dass die π_3 Null sind, oder von Null nur wenig abweichen, oder anders ausgedrückt: dass die spezifischen Ionenlöslichkeiten oder Ionenteilungskoeffizienten nur wenig spezifisch sind, also für alle Ionen gleich oder nur wenig verschieden sind, und also im wesentlichen nur von den betrachteten Lösungsmitteln abhängen. Diese Andeutung kann aus zwei eigentümlichen empirischen Regeln geschöpft werden, die von P. Walden[3]) aufgefunden worden sind. Walden findet, dass die Ionenkonzentrationen eines gegebenen Elektrolyten — es war Tetraäthylammoniumjodid — in den gesättigten Lösungen sehr verschiedener Lösungsmittel sich verhalten wie die dritten Potenzen von ihren Dielektrizitätskonstanten. Gesättigte Lösungen bedeuten aber auch Lösungen, die sich im Verteilungsgleichgewicht befinden, wenn die bezüglichen Lösungsmittel sich nicht mischen.

Dem Verteilungsgleichgewicht im genauen Wortsinne werden die gesättigten Lösungen immerhin nahe stehen. Nun findet man aber durch eine einfache Betrachtung, dass die Beziehung

$$\frac{D_1}{D_2} = \sqrt[3]{\frac{C_1}{C_2}}$$

(D_1 und D_2 die Dielektrizitätskonstanten, C_1 und C_2 die Ionenkonzentrationen beim Verteilungsgleichgewicht) dann besteht, wenn die Ionen sich nur nach Massgabe ihrer Ladung verteilen, also ohne dass ihre spezifische chemische Natur mit zur Geltung käme[4]). Die weitere Folge eines solchen Verhaltens wäre, dass in unserer früher angeschriebenen Kette π_3 Null ist, und somit $\pi_1 = \pi_2$.

---

[1]) Krouchkoll, Ann. de Chim. et de Phys. (6) **17**, 129 (1889).

[2]) Vgl. H. Freundlich, Kapillarchemie, 2. Aufl., S. 415.

[3]) P. Walden, Zeitschr. f physik. Chemie **54**, 229 (1906); **55**, 707 (1906).

[4]) E. Baur, Zeitschr. f. Elektrochemie **11**, 936 (1905); **12**, 725 (1906).

Es war nun sehr bemerkenswert, dass eine Messung der Elektrokapillarkurve in gesättigter wässeriger und gesättigter alkoholischer Lösung von Chlorkalium und Chlorammonium von E. Newbery[1]) in der Tat diese Gleichheit von π_1 und π_2 dartat. Dieser Spur musste man nachgehen. War es nur ein zufälliges Zusammentreffen oder kam ihm allgemeine Geltung zu?

Zunächst ist der Befund von Newbery nur mit Vorbehalt in unserem Sinne zu verwerten, denn die gesättigten rein wässerigen und rein alkoholischen Lösungen stehen unter sich nicht im eigentlichen Sinne im Verteilungsgleichgewicht. Es war nun meine Aufgabe, ein solches Versuchsmaterial zu beschaffen, welches geeignet wäre, die auf Grund der soeben herangezogenen experimentellen Ergebnisse vermuteten Zusammenhänge in helleres Licht zu stellen.

Die Versuchsanordnung.

Es wurde mit dem gewöhnlichen Kapillarelektrometer nach Lippmann mit senkrechter Kapillare gearbeitet. Die anzulegende Spannung wird von einem kalibrierten Gefällsdraht mit Gleitkontakt abgezweigt, das Arbeitselement durch Kompensation unter Verwendung eines Weston-Normalelementes geeicht. Gemessen wird die Verschiebung des kapillaren Meniskus vor der Okularskala des Beobachtungsmikroskops. Dies setzt voraus, dass die Kapillare in dem für die Messung verwendeten Teile merklich zylindrisch ist. Nach einiger Übung gelingt es meist, kapillare Spitzen von der erforderlichen Feinheit zu ziehen, die nahe der Spitze eine brauchbare zylindrische Strecke haben. Es ist viel bequemer und auch sicherer, die Verschiebung des Meniskus zu messen, als durch Verschieben des Niveaugefässes jene auszugleichen und die Drucksäule zu messen. Der Durchmesser der verwendeten Kapillaren betrug schätzungsweise 50 μ, der der feinsten etwa 15 μ. Letztere trug in 1 norm. Kaliumnitratlösung eine Quecksilbersäule von etwa 400 mm Höhe. Sehr viel kommt darauf an, wie die Kapillaren gereinigt und aufbewahrt werden. Nach jeder Messung, speziell einer nichtwässerigen Lösung wurden die Kapillaren in heisses destilliertes Wasser getaucht und durch Heben und Senken des, mit dem Kapillarrohr durch einen Schlauch verbundenen Quecksilberniveaugefässes, das Quecksilber aus der Kapillarspitze zum Austropfen gebracht, bzw. Wasser in die Kapillare eingesogen. Dies wurde mehrmals wiederholt, dann die Spitze in reine Schwefelsäure getaucht und

[1]) E. Newbery, a. a. O.

die Handlung wiederholt, worauf dann die Kapillare wieder tüchtig mit heissem destilliertem Wasser ausgewaschen wurde. Während des Nichtgebrauchs tauchte die Kapillarspitze immer in destilliertes Wasser ein, um das Eindringen von Staub zu verhüten. Auf diese Weise behandelt, konnte eine Kapillare jeweils sehr lange gebraucht werden. Selbst die Abscheidung von Wasserstoff bei zu starker Polarisation schadet nicht, wie auch Paschen[1]) bemerkt. Besonderer Wert muss auf die Reinheit des Quecksilbers gelegt werden. Das Reinigen geschah durch Eintropfen in verdünnte Salpetersäure und nachheriges Destillieren. Es wird also stets frisch destilliertes Quecksilber verwendet.

Zur Messung taucht die Kapillarspitze in ein kleines, etwa 5 cm hohes Wägegläschen ein, dessen Boden mit Quecksilber bedeckt ist. Aussen wird ein Deckgläschen aufgeklebt zur besseren Ablesung und Verhütung der Parallaxe. In das mit der zu untersuchenden Lösung gefüllte Gläschen tauchte die Kapillarspitze bis 2 cm tief hinein. Die Spitze soll möglichst tief eintauchen, weil bei flüchtigen Flüssigkeiten an der Oberfläche durch Verdunsten Konzentrationsunterschiede auftreten können. Die Okularskala umfasste 100 Teilstriche und es konnten die Zehntel noch geschätzt werden. Der Meniskus wurde mit Hilfe der Skala so eingestellt, dass der Abstand desselben von der Kapillarspitze in der Nullage wenigstens für Messungen, die miteinander verglichen werden sollten, immer derselbe blieb. Der Ausschlag des Meniskus wurde erst dann abgelesen, wenn sich zeigte, dass durch eine leichte Erschütterung des Schlauches, welcher das Quecksilber-Niveaugefäss mit dem Kapillarrohr verband, der Meniskus frei beweglich war, also das Quecksilber nicht an der Wand hängen blieb. Die Ablesung wurde nur verwertet, wenn der Meniskus nach Aufhebung der Polarisation auf den Nullpunkt, also auf den Ausgangspunkt zurückkehrte, und wurde für jeden Potentialwert mehrmals wiederholt. Die Beweglichkeit des Meniskus war allgemein geringer bei niederen Palarisationsströmen, also auf dem aufsteigenden Ast, wie bei höheren, also auf dem absteigenden Ast. War die Lösung sehr viskos und blieb das Quecksilber an der Wandung der Kapillare kleben, so half oft eine kurze starke negative Polarisation. Vor Beginn der Messung ist das Kapillarelektrometer einige Zeit kurz geschlossen zu halten, denn es kommt oft vor, dass die Kapillare zu tropfen anfängt, wenn die beiden Elektroden kurz geschlossen werden. Ist das Maximum aus

[1]) Paschen, Ann. d. Physik **39**, 44 (1890).

einem Grunde irgendwelcher Art schwer zu bestimmen, so kann folgendes Beobachtungsverfahren dienen. Ist die angelegte EK ausgeschaltet, das Kapillarelektrometer aber noch nicht kurz geschlossen, also der Meniskus isoliert, so geht derselbe für Potentialwerte jenseits des Maximums zuerst auf den Maximalausschlag zurück, um dann langsam zum Nullpunkt vorzurücken. Für Kräfte diesseits des Maximums, also für den positiven Ast, kehrt der Ausschlag sofort auf die Nullage zurück. Das negativ geladene Quecksilber wird natürlich, sobald es isoliert ist, der Lösung positive Ionen entziehen, es wird zunächst völlig entladen, die Oberflächenspannung geht auf ihr Maximum, darauf ladet es sich positiv, der Meniskus geht langsam auf den Nullpunkt zurück. Dieses Verhalten, von dem auch Paschen[1]) berichtet, konnte ich oft verwerten. Der Hauptwert bei den Messungen wurde auf die Ermittlung der maximalen Oberflächenspannung bzw. des absoluten Potentials gelegt. Es sind daher in der Nähe des Maximums der Elektrokapillarkurve viel mehr Punkte gemessen worden, als die zugehörigen Tabellen jeweils aufweisen. Am zuverlässigsten lässt es sich durch Eingabelung, also Annäherung von Seiten des positiven und negativen Astes bestimmen. Die Fehlergrenze betrug durchschnittlich 10 Millivolt, doch variierte sie natürlich je nach der zu messenden Phase. Bei wässerigen Lösungen konnte sie auf 5 Millivolt heruntergehen, bei nichtwässerigen in Ausnahmefällen bis 20 Millivolt steigen.

Die Messungen.

Ich begann damit, die Messungen von Newbery an gesättigten Chlornatriumlösungen in Wasser und in reinem Alkohol zu wiederholen. Sein Befund war unschwer zu bestätigen. Um nun zu prüfen, wie weit es sich um eine Eigenschaft beliebiger, gesättigter Lösungen handelt, dehnte ich die Messungen nach zwei Richtungen aus: 1. auf ein anderes Salz, wozu Kaliumnitrat gewählt wurde; 2. auf Gemische von Alkohol und Wasser. Diese Messungen waren mehr vorbereitender Art und sollten dazu dienen, zu den dann in Angriff genommenen Messungen an Verteilungsgleichgewichten in Kontrast zu treten. Meine Untersuchung zerfällt also in zwei Abschnitte: Der eine handelt von wässerigen und alkoholischen Lösungen, der andere von Paaren unvollständig mischbarer Lösungsphasen.

---

[1]) Paschen, Ann. d. Physik **39**, 49 (1890).

1. Wässerige und alkoholische Lösungen.

a) Gesättigt an Chlornatrium.

Präparate: Kahlbaumsches Chlornatrium „pro analysi", wird in Wasser gelöst, mit Alkohol ausgefällt, das abgepresste Kristallmehl im Luftbad getrocknet. — Alkohol, absolut und benzolfrei, dreimal über Ätzkalk destilliert. — Wasser, gewöhnlich destilliertes.

Die Lösungsmittel wurden mit dem Salz und einem Zusatz von Mercurochlorid auf der Schüttelmaschine geschüttelt bis zur Sättigung.

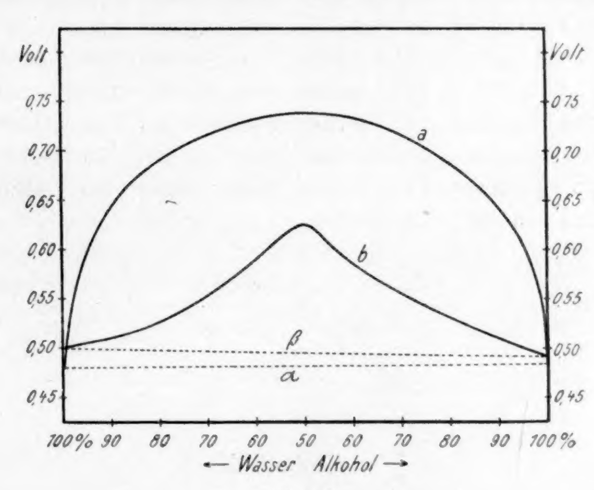


Fig. 1.

Die Messungen sind aufgezeichnet in Tabelle 1a. Die Reproduzierba keit derselben wurde geprüft, doch zur Platzersparnis hier weggelassen. Die Messungen waren leicht auszuführen bei stark wässerigen Lösungen, bei zunehmendem Alkoholgehalt immer schwerer. In der rein alkoholischen Lösung blieb das Quecksilber oft kleben, der Meniskus stellte sich träge ein. Immerhin liess sich das Maximum wohl bestimmen. Die Kurven der alkoholischen Lösungen zeigen gegenüber den mehr wässerigen Kurven eine Abflachung, sonst ist ihr Aussehen das normale. Fig. 1, Kurve *a*, zeigt die Abhängigkeit des Potentials für die maximale Oberflächenspannung von der prozentualen Zusammensetzung von Alkohol und Wasser. Die Prozente bedeuten Volumenprozente von reinem Wasser und Alkohol. Die Gerade α verbindet die absoluten Potentiale für die gesättigten Lösungen der reinen Lösungsmittel. Sie

Tabelle 1a (hierzu Fig. 1).

Anmerkung: Skt. bedeutet die abgelesenen Skalenteile, V

Zusammensetzung	Wasser 100 %		Alkohol 100 %		Wasser 90 %		Alkohol 90 %		Wasser 80 %		Alkoh[ol] 80 %	
	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	[illegible]
	11·7	0·201	2·0	0·204	10·0	0·201	6·0	0·201	7·3	0·200	7·0	[illegible]
	20·0	0·296	5·0	0·300	12·5	0·296	10·0	0·396	9·0	0·294	8·5	[illegible]
	21·5	0·396	8·5	0·440	13·5	0·396	11·0	0·494	10·0	0·394	10·0	[illegible]
	22·2	0·475	9·0	0·502	14·8	0·475	12·0	0·592	11·0	0·492	11·3	[illegible]
	21·0	0·592	6·0	0·600	15·6	0·592	12·5	0·650	11·5	0·588	12·2	[illegible]
	19·0	0·690	4·0	0·700	16·0	0·670	11·0	0·709	11·8	0·666	12·4	[illegible]
	16·2	0·788	2·0	0·800	15·5	0·748	7·0	0·788	11·5	0·705	12·0	[illegible]
	11·2	0·885	1·5	0·896	13·8	0·885	1·0	0·885	11·6	0·784	9·6	[illegible]
	3·5	0·981	1·0	0·996					10·2	0·880	4·3	[illegible]
									5·2	0·978		
Maximum	0·480		0·485		0·640		0·650		0·690		[illegible]	

Tabelle 1b.

Zusammensetzung	Wasser 100 %		Alkohol 100 %		Wasser 90 %		Alkohol 90 %		Wasser 80 %		Alko[hol] 80 %	
	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	[illegible]
	10·5	0·209	2·5	0·209	12·8	0·209	9·3	0·209	14·0	0·209	6·7	[illegible]
	10·8	0·310	2·7	0·310	17·5	0·310	13·0	0·310	17·0	0·310	8·0	[illegible]
	11·0	0·411	3·1	0·411	17·7	0·411	13·4	0·411	17·5	0·411	8·4	[illegible]
	11·3	0·512	4·3	0·490	17·9	0·512	13·8	0·512	18·0	0·532	8·8	[illegible]
	10·9	0·614	4·1	0·614	17·5	0·614	13·0	0·614	17·0	0·614	8·5	[illegible]
	9·7	0·715	3·7	0·715	14·8	0·715	11·7	0·715	16·2	0·715	7·3	[illegible]
	7·8	0·817	3·2	0·817	11·5	0·817	10·5	0·817	14·0	0·817	5·6	[illegible]
	5·4	0·918	2·0	0·918	8·0	0·918	8·0	0·918	7·0	0·918	3·0	[illegible]
Maximum	0·500		0·492		0·510		0·512		0·525		[illegible]	

Tabelle 1a (hierzu Fig. 1).

n Skale[…]ile, Volt die zugehörigen Potentialwerte.

Wasser 80%		Alkohol 80%		Wasser 70%		Alkohol 70%		Wasser 60%		Alkohol 60%		Wasser (Alkohol) 50%	
Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt
	0·200	7·0	0·200	7·0	0·200	6·5	0·200	6·0	0·200	6·5	0·200	5·0	0·102
	0·294	8·5	0·294	8·3	0·294	7·5	0·294	7·2	0·294	7·7	0·294	8·5	0·204
	0·394	10·0	0·394	9·2	0·394	8·2	0·394	8·0	0·394	9·3	0·394	10·5	0·300
	0·492	11·3	0·492	10·0	0·492	8·8	0·492	8·7	0·492	10·0	0·492	12·0	0·402
	0·588	12·2	0·588	10·5	0·588	9·4	0·588	9·3	0·588	10·5	0·588	13·0	0·502
	0·666	12·4	0·666	10·9	0·686	9·8	0·686	9·5	0·686	11·0	0·686	14·0	0·600
	0·705	12·0	0·784	11·0	0·705	9·8	0·784	9·3	0·784	10·8	0·784	14·5	0·710
	0·784	9·6	0·880	10·9	0·745	7·2	0·880	8·0	0·880	8·2	0·880	14·3	0·800
	0·880	4·3	0·978	10·7	0·784	4·0	0·978	3·2	0·978	4·0	0·978	13·0	0·890
	0·978			9·3	0·880							11·0	0·996
				5·85	0·978								
0·690		0·690		0·715		0·715		0·735		0·740		0·742 V.	

Tabelle 1b.

Wasser 80%		Alkohol 80%		Wasser 75%		Alkohol 75%		Wasser 60%		Alkohol 60%		Wasser (Alkohol) 50%	
Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt
	0·209	6·7	0·209	13·0	0·209	10·5	0·209	6·0	0·208	9·0	0·209	9·2	0·209
	0·310	8·0	0·310	16·0	0·310	12·5	0·310	8·0	0·315	10·5	0·310	11·5	0·310
	0·411	8·4	0·411	16·8	0·411	14·0	0·411	8·6	0·410	11·2	0·410	11·9	0·411
	0·532	8·8	0·532	17·1	0·532	14·5	0·551	9·5	0·510	12·1	0·592	12·2	0·512
	0·614	8·5	0·614	16·5	0·614	12·8	0·614	9·9	0·592	11·5	0·715	12·5	0·634
	0·715	7·3	0·715	14·5	0·715	11·5	0·715	8·5	0·713	10·0	0·814	12·0	0·715
	0·817	5·6	0·817	11·2	0·817	10·0	0·817	6·0	0·814	6·5	0·915	11·0	0·817
	0·918	3·0	0·918	7·0	0·918	6·0	0·918	3·6	0·915			7·0	0·918
0·525		0·522		0·545		0·551		0·590		0·585		0·625 V.	

ist merklich parallel zur Abszisse, entsprechend der Gleichheit der beiden Potentialwerte. Für reinen Alkohol mass ich 0·485 Volt; für reines Wasser 0·480 Volt; während Newbery angibt: für Alkohol 0·483 Volt; für Wasser 0·481 Volt.

Es ergibt sich, dass die Gleichheit der absoluten Potentiale in den rein gesättigten Lösungen sofort verschwindet, wenn gemischt gesättigte an ihre Stelle treten. Dieses lehrt uns, dass nicht etwa jedes beliebige Lösungsmittelgemisch bei Sättigung an einem bestimmten Salz dasselbe absolute Potential erzeugen muss, und dass, wenn wir derartiges später für Phasen finden, die im Verteilungsgleichgewicht stehen, hierin ein charakteristisches Verhalten liegt. Dass die Kurve *a* auf Fig. 1 scheitelsymmetrisch ist, muss als zufällig gelten. Würde man als Abszisse Gewichtsprozente wählen, statt (unkorrigierte) Volumenprozente, so würde schon eine gewisse Dissymetrie entstehen.

b) Gesättigt an Kaliumnitrat.

Präparate: Käufliches Kaliumnitrat „pro analysi", behandelt wie Chlornatrium unter a). — Alkohol wie oben.

Die Lösungsmittel werden mit dem Salz geschüttelt, doch ohne Zusatz von Mercuronitrat, denn nach Krüger und Krumreich[1]) kann man auch ohne Mercurosalz bis auf 2% übereinstimmende Potentialwerte erhalten, indem sich eine ausreichend definierte Mercuroionenkonzentration in der Nachbarschaft der Quecksilberkuppe schon von selbst herstellt. Die Messresultate finden sich in Tabelle 1b, die Abhängigkeit des absoluten Potentials von der prozentischen Zusammensetzung des Alkoholwassergemisches ist in Fig. 1 Kurve *b* abgebildet. Das Verhalten der beiden reingesättigten Lösungen ist dem der Chlornatriumlösungen recht ähnlich; immerhin sieht man an der schwachen Neigung der Geraden β auf Fig. 1, dass die beiden Potentialwerte doch merklich ungleich sind — 0·500 Volt gegen 0·492 Volt — ein Unterschied, der die Fehlergrenze der Maximumbestimmung schon übersteigen dürfte. Dies zum Zeichen, dass die Gleichheit der Potentialwerte der rein gesättigten Lösungen, wie beim Chlornatrium, doch wohl mehr zufälligen Charakter hat. Die beiden Lösungen sind ja nicht im strengen Sinne solche, die im Verteilungsgleichgewicht stehen. Die Mischungskurve ist wieder scheitelsymmetrisch, vgl. die bezügliche Bemerkung beim Chlornatrium.

---

[1]) Krüger und Krumreich, Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 619 (1913).

2. Paare unvollständig mischbarer Lösungsphasen.

Der eine Partner ist stets eine wässerige Phase. Der andere wurde unter den zahlreichen organischen Lösungsmitteln ausgewählt. Als einschränkend bei der Auswahl tritt die Bedingung auf, dass der organische Partner eine gewisse Wasser- und damit dann auch eine gewisse Salzlöslichkeit habe, da sonst die nichtwässerige Phase zu schlecht leiten würde. Die Auswahl war natürlich auch dadurch eingeschränkt, weil viele organische mit Wasser nicht mischbare Stoffe, sei es schon von selbst oder in Berührung mit Wasser Veränderungen unterworfen sind (Aldehyde, Säurechloride usw.). So konnte z. B. Benzaldehyd nicht verwendet werden, wegen der raschen Bildung von Benzoesäure.

Es wurden mit folgenden nichtwässerigen Phasen Messungen gemacht:

Amylalkohol	Anilin
Phenol	Chloroform
Furfurol	Propylalkohol
Essigsäureäthylester	Isobuthylalkohol
	Äther.

Auf die Reinheit der Stoffe ist sehr zu achten. Sämtliche Lösungsmittel wurden daher vor Verwendung frisch destilliert und nur eine Fraktion nahe dem Siedepunkt des reinen Stoffes verwendet. Sind in der Lösung Säurespuren vorhanden, herrührend von der Herstellung, z. B. bei Essigäther und Äther, so müssen dieselben durch Behandeln mit Soda entfernt werden.

Es zeigte sich nun, dass man zwar mit Phenol, Furfurol und Propylalkohol im Verteilungsgleichgewicht mit Wasser gute Elektrokapillarkurven erhalten konnte, nicht aber mit den anderen nichtwässerigen Phasen, sei es, dass die Löslichkeit des Salzes zu gering war, sei es der zu grossen Viskosität halber. Die Ausschläge waren nicht scharf genug, der Meniskus ging nicht mehr auf den Nullpunkt zurück, die Kurve war nicht reproduzierbar, oder es wurden überhaupt keine Ausschläge beobachtet. Dieser Übelstand konnte nun aber beseitigt werden, indem ich ternäre Gemische herstellte, durch Zusatz einer passenden Menge Äthylalkohol zum System.

Als Elektrolyten wurden Kaliumchlorid, Kaliumnitrat und Mercuronitrat verwendet. Die Lösungsmittel wurden mit dem betreffenden Salze auf der Schüttelmaschine bis zur Sättigung geschüttelt. Bei den Versuchen mit Kaliumchlorid wurde immer etwas Mercurochlorid

beigesetzt. Bei Kaliumnitrat wurde Mercurosalz weggelassen aus schon angeführten Gründen.

Die Versuche mit Mercuronitrat allein schlugen zunächst fehl. Wegen zu weiter Kapillaren pendelte der Meniskus bei Polarisation in der Kapillare hin und her. Bekanntlich fand Paschen [1]) in einer 3 mm weiten Kapillare Quecksilber gegen saure Mercuronitratlösung völlig unpolarisierbar. Später konnten aber Krüger und Krumreich [2]) mit genügend feiner Kapillare die Diffusion der Mercuroionen soweit zurückdrängen, dass es ihnen gelang, selbst mit normaler Kaliumnitratlösung, die in bezug auf Mercuronitrat 0·1 norm. war, Elektrokapillarkurven aufzunehmen. Ich versuchte nun auch die Kapillaren zu verfeinern, und konnte schliesslich mit einer solchen, die ungefähr 13 μ Durchmesser hatte, die Kurven mit:

0·1 norm. $Hg_2(NO_3)_2$ + 1 norm. KNO_3 + 0·1 norm. HNO_3

und

0·01 „ $Hg_2(NO_3)_2$ + 1 „ KNO_3 + 0·1 „ HNO_3

ebenfalls aufnehmen. Mit diesen beiden Lösungen wurden dann auch die nichtwässerigen Phasen geschüttelt und mit Erfolg elektrometrisch gemessen. Der Zusatz der Säure hilft dazu, die Hydrolyse des Mercurosalzes zurückzudrängen. Da das käufliche Mercuronitrat immer Mercurinitrat enthält, so wurde beim Schütteln mit obigen Lösungen noch ein Tropfen Quecksilber zugegeben, um das Mercurisalz zu reduzieren. Mercuronitrat setzt die Oberflächenspannung des Quecksilbers stark herab; z. B. trug die Kapillare in einer 1 norm. Lösung von Kaliumnitrat etwa 400 mm Quecksilbersäule, dagegen in einer 0·1 norm. Mercuronitratlösung nur etwa 300 mm [3]).

Es folgen nun die Messungen in Gestalt von Tabellen und Kurven. Die ersteren müssen wiedergegeben werden, um die Ermittlung der Maxima nachprüfen zu können, die letzteren, um den Überblick zu ermöglichen. Die in den Tabellen in der Spalte „Skt.“ eingeklammert angeschriebene ± Zahl bedeutet eine willkürliche Verrückung der Ordinate um diesen Betrag, um die betreffenden Kurven übereinander und übersichtlich zeichnen zu können; (: 2) (Tabelle 1a und 3b) bedeutet: abgelesene Skalenteile dividiert durch 2. Die Potentialwerte der leergelassenen bzw. punktierten Voltkolonnen sind identisch mit denjenigen in der vorherigen ausgefüllten Voltkolonne.

---

[1]) Paschen, Ann. d. Physik **39**, 55 (1890).

[2]) Krüger und Krumreich, Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 617 (1913).

[3]) Vgl. Paschen, Ann. d. Physik **39**, 56 (1890).

a) Amylalkohol norm. (Fig. 2 und 2a).

Vorauszuschicken sind einige Bemerkungen, die sich auf das Verhalten der Phasen beziehen. Man erhält Kurven nur unter Zusatz von

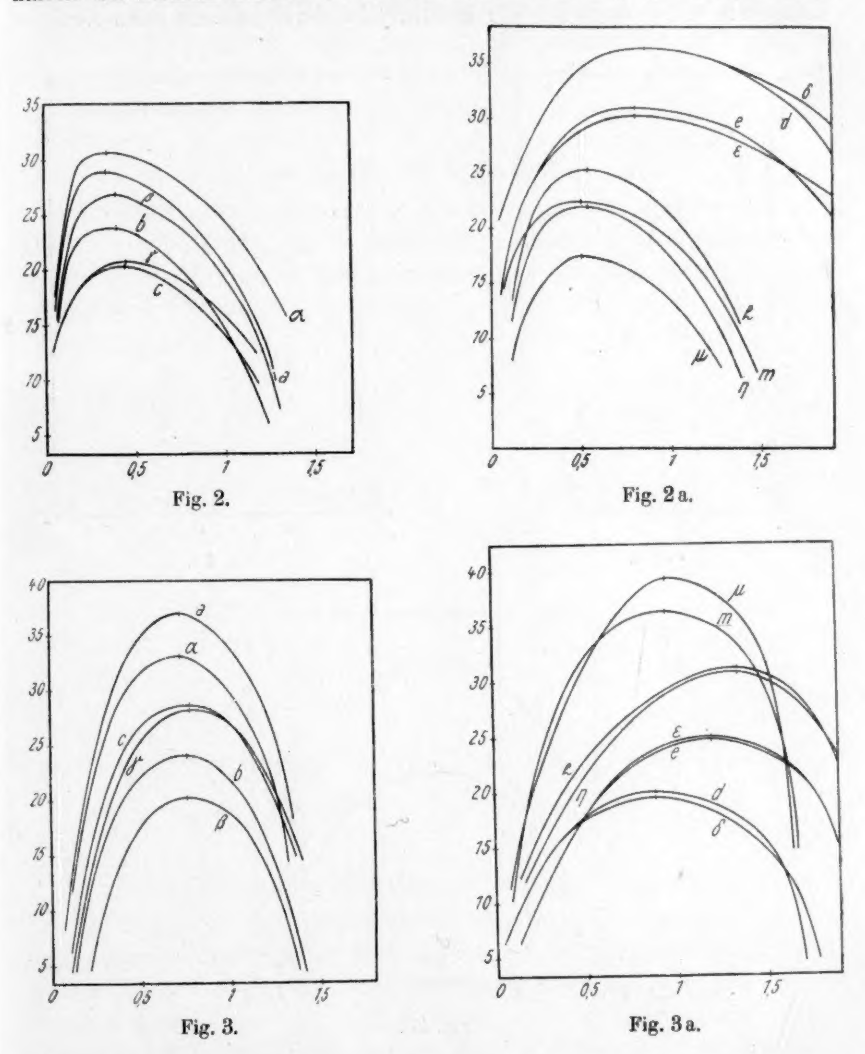


Fig. 2. Fig. 2a.

Fig. 3. Fig. 3a.

Äthylalkohol. Die Herstellung der Phasen ist aus den Tabellen 2 und 2a ersichtlich. Der ansteigende Kurvenast ist namentlich mit Mercuronitrat (Fig. 2a: *d*, *δ*, *e*, *ε*) bedeutend steiler als der abfallende. Hingewiesen sei auch auf die Verschiebung des absoluten Potentials gegen-

über den Kurven mit Kaliumnitrat nach der Seite höher negativer Werte um 0·3 Volt. Dieser Einfluss des Mercuroions wird später immer wieder und in derselben Grössenordnung gefunden. Er steht im Einklang mit der Formel für die elektrolytischen Potentiale nach Nernst.

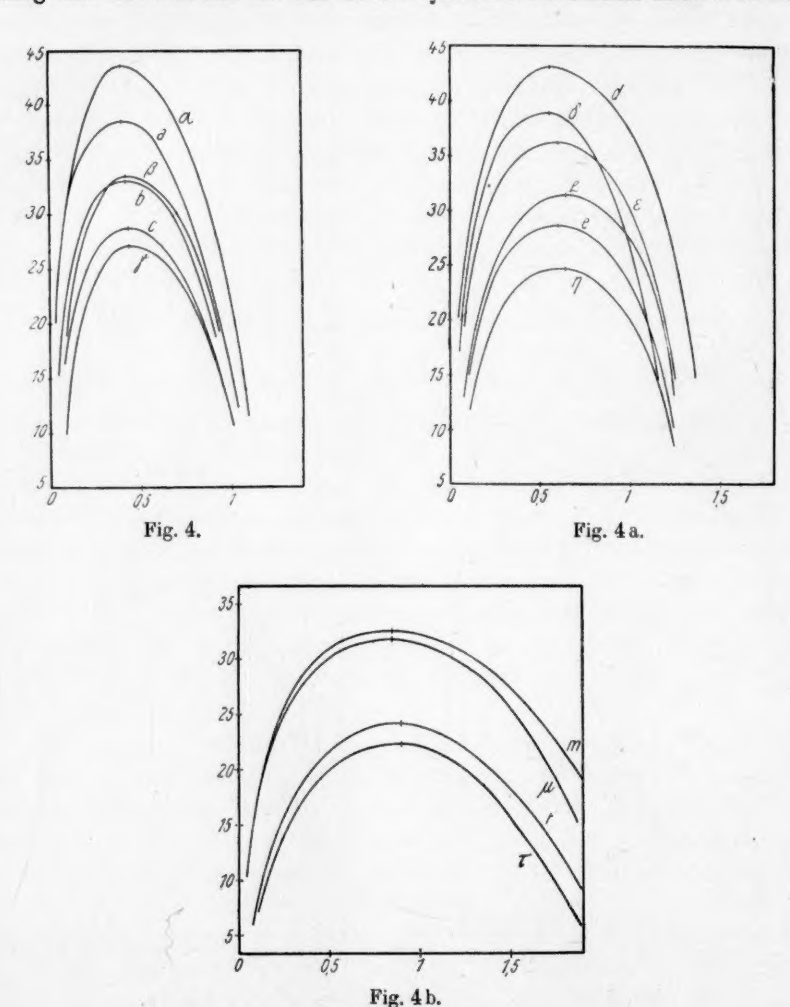


Fig. 4. Fig. 4a.

Fig. 4b.

b) Phenol (vgl. Fig. 3 und 3a, S. 15).

Phenol mit Wasser und Kaliumchlorid geschüttelt, ergaben für beide Phasen sehr schöne parabelförmige Kurven (Fig. 3). Der Konzentrationseinfluss ist deutlich; er beträgt für einen Konzentrationsfall

von 1 norm. auf 0·5 norm. 20 Millivolt, nahe übereinstimmend mit der Theorie. Phenol mit 0·1 norm. Kaliumchlorid geschüttelt, lieferte nur den aufsteigenden Ast der Kurve, der absteigende Ast war nicht zu erhalten, die Kurve verlief parallel der Abszisse. Gouy[1]), der diese Erscheinung diskutiert, führt sie auf eine Wasserstoffbelegung der Quecksilberkuppe zurück. — Die Kurven mit Kaliumnitrat zeigen einen bedeutend steileren Aufstieg wie Abfall.

c) Furfurol (vgl. Fig. 4, 4a und 4b, S. 16).

Die Messungen konnten ohne Alkoholzusatz gemacht werden. Die Kurven sind durchweg schön parabelförmig, der Konzentrationseinfluss deutlich. Mit 0·1 norm. Kaliumchlorid geschütteltes Furfurol zeigte ein gleiches Verhalten wie Phenol.

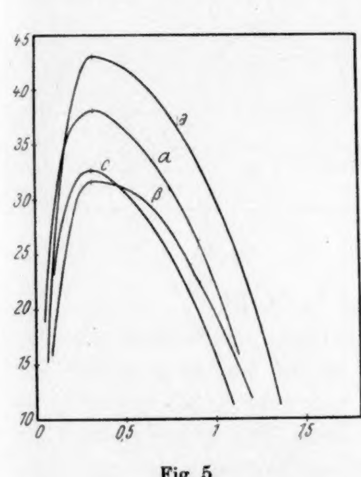


Fig. 5.

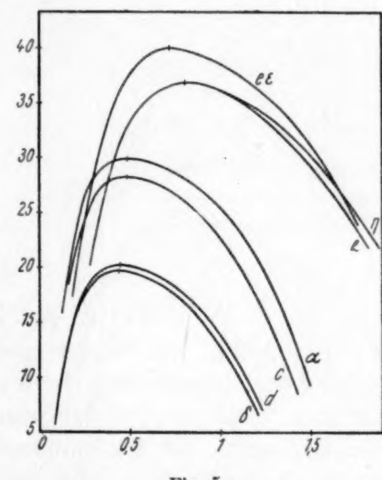


Fig. 5a.

d) Essigsäureäthylester (vgl. Fig. 5 und 5a).

Mit Essigsäureäthylester konnten ohne Alkoholzusatz keine Kurven aufgenommen werden; es kam überhaupt kein Ausschlag zustande, wahrscheinlich wegen der allzu geringen Löslichkeit der betreffenden Salze in Essigäther. Mit Kaliumchlorid sind die Kurven sehr unsymmetrisch, mit Kaliumnitrat sind sie mehr gerundet und symmetrischer, diejenigen von Mercuronitrat zeigen das Maximum wieder stark nach rechts verschoben.

---

[1]) Gouy, Ann. d. Chim. et de Phys. (7) **29**, 145 (1903).

e) Äther (vgl. Fig. 6 und 6a).

Äther zeigte bei den Messungen ein ganz ähnliches Verhalten wie Essigester. Auch mit Alkoholzusatz bieten die Messungen Schwierigkeiten. Die Kurven sind stark unsymmetrisch. Die scharfe Biegung links vom Maximum auf dem positiven Ast ruft fast den Eindruck eines Knickes hervor.

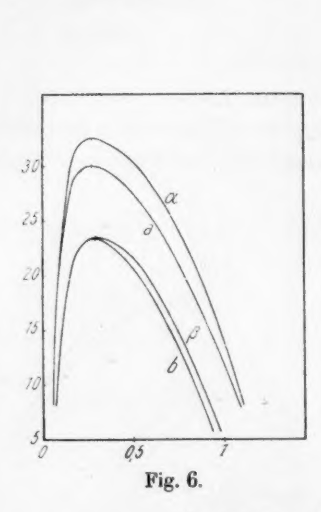


Fig. 6.

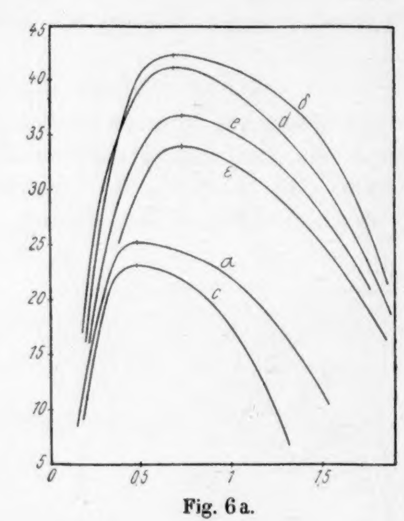


Fig. 6a.

f) Anilin (vgl. Fig. 7 und 7a, S. 19).

Bei Anilin, mit Wasser und Kaliumchlorid geschüttelt, konnten keine Ausschläge erzeugt werden, wohl wegen der zu geringen Leitfähigkeit, denn der Quecksilbermeniskus war sehr leicht beweglich in der Kapillare. Mit Kaliumnitrat erhielt man den aufsteigenden Ast der Elektrokapillarkurve, der dann parallel der Voltaxe sich verlängerte. Bei Zusatz von Alkohol waren die Lösungen messbar. Mit Kaliumchlorid wurden recht unsymmetrische Kurven gefunden, diejenigen von Kaliumnitrat waren im Gegensatz dazu sehr schön symmetrisch und parabelförmig. Mit saurer Mercuronitratlösung geschüttelt (Fig. 7a: *e*, *ε*) zeigte sich eine bemerkenswerte Verschiebung des Maximums der wässerigen Phase gegenüber der nichtwässerigen nach der Seite des kleineren negativen Potentials. Die Säure bedingt das Auftreten von positiven Aniliniumionen in der wässerigen Phase, diese werden auf dem negativen Aste adsorbiert, das Maximum wird nach der Seite des positiven Astes hin verschoben[1]). Wir ersehen daraus, dass in den

[1]) Vgl. H. Freundlich, Kapillarchemie, 2. Aufl., 1922, S. 404.

normalen Fällen, wo die Maxima entsprechender Kurven zusammenfallen, Trübungen der Verhältnisse durch Ionenadsorption nicht bestanden haben, und dass andererseits, wenn solche Störungen vorliegen, sie auch zutage treten.

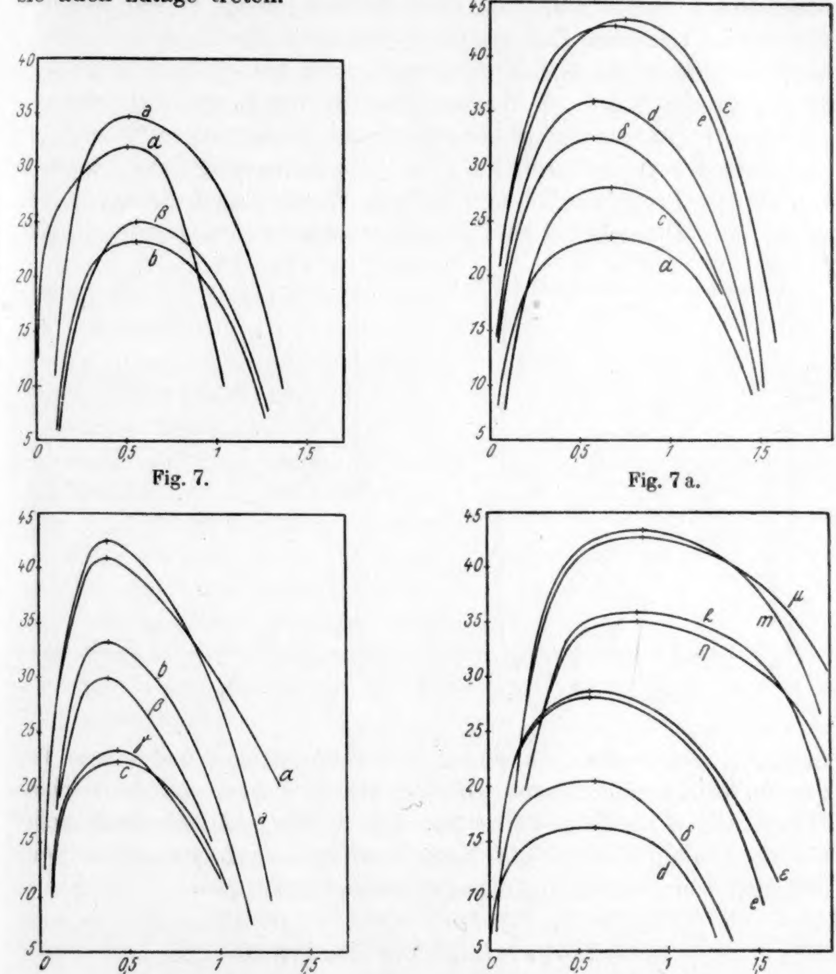


Fig. 7. Fig. 7 a.

Fig. 8. Fig. 8 a.

g) Chloroform (Fig. 8 und 8a).

Die Kurven (mit Alkoholzusatz erhalten) zeigen sowohl für Kaliumnitrat wie für Kaliumchlorid symmetrische Formen. Die Kurve von 0·01 norm. Mercuronitrat ist stark abgeflacht (Fig. 8a: *h*, *η*), das Maximum schwer zu bestimmen.

h) Propylalkohol (vgl. Fig. 9).

Hier liegt insofern ein besonderer Fall vor, als Propylalkohol sich mit Wasser vollkommen mischt, und eine gewisse Salzkonzentration angewendet werden muss, um eine Phasentrennung zu erzielen, d. h. den untern kritischen Entmischungspunkt unter die Zimmertemperatur herabzudrücken. Nach V. Rothmund[1]) wird bei einem Gemisch von 39·1 % Propylalkohol in Wasser, das in bezug auf Kaliumchlorid 1·0181 norm. ist, die untere kritische Entmischungstemperatur auf 8,4° heruntergedrückt. Ich erhielt z. B. mit einem Gemisch (siehe Tabelle 9) von 20 ccm Propylalkohol und 30 ccm Wasser, nach Sättigung desselben mit Kaliumchlorid bei Zimmertemperatur (18°), gerade die Entmischung, desgleichen mit einem Teil Propylalkohol und einem Teil 2 norm. Kaliumchloridlösung. Die erhaltenen Kurven der entmischten Phasen zeigen normales Verhalten. Der Aufstieg ist bedeutend steiler wie der Abfall. Es ist ein Konzentrationseinfluss vorhanden beim Übergang von gesättigten Lösungen zu nichtgesättigten.

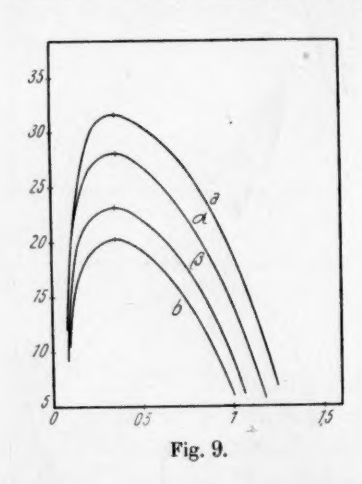


Fig. 9.

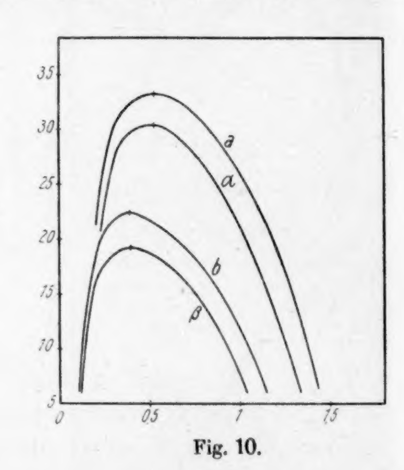


Fig. 10.

i) Isobutylalkohol (vgl. Fig. 10).

Ohne Alkoholzusatz wurde bei der nichtwässerigen Phase eine Kurve mit aufsteigendem und zur Abszisse parallelen Ast erhalten. Bei Alkoholzusatz zeigen die erhaltenen Kurven der beiden Phasen ungefähr denselben Verlauf wie diejenigen von Propylalkohol.

[1]) V. Rothmund, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung (Handb. d. angew. phys. Chem. VII), S. 161, Barth, Leipzig 1907.

Anhang.

Auf Fig. 11 sind zum Vergleich die Kurven von saurer 0·1 norm. und 0·1 norm. rein wässeriger Mercuronitratlösung, bevor sie mit den verschiedenen organischen Phasen in Verteilung gesetzt wurden, ferner die Kurven von 1 norm. Kaliumnitrat und 0·01 norm. rein wässeriger Kaliumnitratlösung wiedergegeben. Die Potentialverschiebung in bezug auf die Mercuroionenkonzentration ergab sich in richtiger Grösse und Vorzeichen. Übrigens stehen die Werte für das Maximum in völliger Übereinstimmung mit denen von F. Krüger und Krumreich. Der Vergleich der Maximumwerte in rein wässeriger Lösung zu denen in den gemischt-wässerigen Lösungen ergibt die Veränderung, die der organische Nichtelektrolyt zugleich im elektrolytischen Lösungsdruck des Metalles und in der Konzentration seiner Ionen hervorruft, beides als Folge der geänderten Dielektrizitätskonstante des Mediums. Ist π_3 zu vernachlässigen, so kann man folgern, dass die elektrolytischen Lösungstensionen π_1 und π_2 eines Metalles in den Medien mit den Dielektrizitätskonstanten D_1 und D_2 sich verhalten wie:

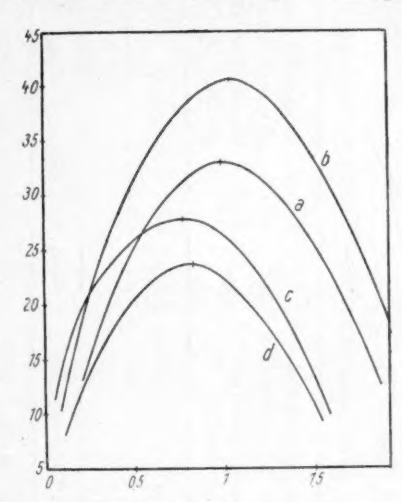


Fig. 11.

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \left(\frac{D_1}{D_2}\right)^3 \text{ [1]}.$$

Die Änderungen, die π_1 durch den Zusatz des organischen Nichtelektrolyten und π_2 durch den Zusatz des Wassers erleiden, und die schliesslich — wie die Messungen zeigen werden — zur Gleichheit von π_1 und π_2 führen, scheinen hierdurch genügend erklärt zu sein, ohne dass es nötig wäre, eine besondere „elektrotonische“ Wirkung des organischen Nichtelektrolyten einzuführen, wie H. Freundlich[2]) in seiner Kapillarchemie versucht.

---

[1]) E. Baur, Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, 726 (1906).

[2]) H. Freundlich, 2. Aufl., S. 401.

Tabelle 2 (hierzu Fig. 2).

Amylalkohol — Wasser — Alkohol (Kaliumchlorid — Mercurochlorid).

Zusammen-setzung	10 ccm Amylalkohol 20 ccm Wasser 10 ccm Äthylalkohol gesättigt *KCl*, Hg_2Cl_2				10 ccm Amylalkohol 20 ccm, 2 norm. Kaliumchlorid 10 ccm Äthylalkohol gesättigt Hg_2Cl_2				10 ccm Amylalkohol 20 ccm, 1 norm. Kaliumchlorid 10 ccm Äthylalkohol gesättigt Hg_2Cl_2			
Art d. Phase	wässerig		nichtwässerig		wässerig		nichtwässerig		wässerig		nichtwässerig	
Kurve	*a*		*α*		*b*		*β*		*c*		*γ*	
	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt
					(+2)		(+2)					
	23·8	0·120	24·7	0·120	20·0	0·120	21·0	0·120	16·2	0·120	16·2	0·120
	28·2	0·218	30·0	.	23·2	.	25·5	.	18·8	.	18·0	.
	28·9	0·323	30·6	.	23·6	.	26·6	.	20·0	.	20·2	.
	28·5	0·428	30·5	.	23·8	.	26·7	.	20·3	.	20·8	.
	28·0	0·535	30·1	.	22·9	.	26·0	.	20·0	.	20·6	.
	26·9	0·640	29·2	.	21·8	.	25·1	.	19·2	.	20·2	.
	25·5	0·745	28·3	.	20·2	.	24·0	.	18·2	.	19·3	.
	23·8	0·847	26·9	.	18·3	.	22·3	.	16·8	.	18·0	.
	21·6	0·956	25·5	.	16·0	.	20·5	.	15·0	.	16·3	.
	19·0	1·058	23·5	.	12·9	.	17·8	.	13·0	.	14·8	.
	15·5	1·165	21·2	.	9·0	.	14·5	.	10·5	.	12·7	.
	10·2	1·269	18·0	.	2·8	.	9·3	.	7·5	.	10·0	.
Max.	0·345		0·350		0·400		0·400		0·445		0·450 V.	

Tabelle 2a (hierzu Fig. 2a).

Amylalkohol — Wasser — Alkohol (Kaliumnitrat, Mercuronitrat).

Zusammensetzung	20 ccm Amylalkohol 20 ccm (0·1 norm. $HgNO_3$; 0·1 n. HNO_3; 1 n. KNO_3) 20 ccm Äthylalkohol				10 ccm Amylalkohol 20 ccm (0·01 norm. $HgNO_3$; 0·1 n. HNO_3; 1 n. KNO_3) 10 ccm Äthylalkohol				15 ccm Amylalkohol 40 ccm Wasser 25 ccm Äthylalkohol gesättigt KNO_3				10 ccm Amylalkohol 20 ccm Wasser 10 ccm Äthylalkohol gesättigt KNO_3			
Art der Phase	wässerig		nichtwässerig		wässerig		nichtwässerig		wässerig		nichtwässerig		wässerig		nichtwässerig	
Kurve	d		δ		e		ε		h		η		m		μ	
	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt
	(+ 5)		(+ 5)		(: 2)		(: 2)						(— 5)		(— 5)	
	27·8	0·225	27·0	0·225	24·0	0·227	24·0	0·227	13·8	0·120	12·3	0·120	17·3	0·116	8·0	0·116
	33·5	0·438	33·6	.	29·0	0·441	28·1	.	20·8	0·218	18·0	.	20·3	0·225	13·5	.
	36·0	0·650	36·0	.	30·7	0·655	29·9	.	23·9	0·323	21·0	.	21·9	0·334	15·9	.
	36·4	0·862	36·3	.	30·8	0·868	30·1	.	25·0	0·428	21·8	.	22·4	0·444	17·3	.
	36·0	1·075	35·9	.	30·4	1·072	29·7	.	25·3	0·535	22·0	.	22·4	0·553	17·4	.
	35·0	1·285	35·0	.	29·4	1·296	28·5	.	25·0	0·640	21·8	.	22·0	0·662	17·0	.
	33·2	1·498	33·6	.	27·6	1·510	26·9	.	24·4	0·745	21·0	.	21·5	0·770	16·5	.
	31·0	1·700	32·0	.	24·6	1·715	24·9	.	23·5	0·847	19·9	.	20·6	0·875	15·5	.
	26·8	1·912	28·5	.	18·9	1·928	21·0	.	22·0	0·956	18·3	.	19·2	0·984	13·8	.
	23·3	2·125	23·0	.	15·5	2·140	10·8	.	22·1	1·058	16·6	.	17·6	1·093	12·0	.
	20·5	2·335				2·350	5·0	.	18·0	1·165	14·1	.	15·4	1·200	9·5	.
									15·1	1·269	11·0	.	12·8	1·310		
									11·5	1·373	7·0	.	9·0	1·420		
									6·0	1·480	0·1	.	3·2	1·530		
Max.	0·856		0·856		0·800		0·800		0·535		0·535		0·500		0·500 V.	

Tabelle 3 (hierzu Fig. 3).

Phenol — Wasser (Kaliumchlorid — Mercurochlorid).

Zusammen-setzung	10 ccm Phenol 10 ccm Wasser gesättigt *KCl*, Hg_2Cl_2				10 ccm Phenol 10 ccm, 1 norm. *KCl* gesättigt Hg_2Cl_2				10 ccm Phenol 10 ccm, 0·5 norm. *KCl* gesättigt Hg_2Cl_2			
Art d. Phase	wässerig		nichtwässerig		wässerig		nichtwässerig		wässerig		nichtwässerig	
Kurve	*a*		*α*		*b*		*β*		*c*		*γ*	
	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt
	(— 5)		(— 5)		(— 10)		(— 10)		(— 12)		(— 12)	
	13·0	0·113	12·0	0·113	3·2	0·112			6·5	0·111	5·0	0·111
	22·0	0·219	20·8	.	11·8	0·214	5·0	0·216	15·2	0·220	13·0	.
	28·6	0·321	30·0	.	17·2	0·317	11·5	0·318	21·1	0·316	19·0	.
	32·8	0·421	32·2	.	20·8	0·422	15·5	0·423	24·9	0·420	23·0	.
	35·5	0·535	33·0	.	22·5	0·525	18·2	0·528	27·2	0·524	25·8	.
	36·8	0·642	33·2	.	23·7	0·630	19·8	0·632	28·2	0·626	27·4	.
	37·0	0·746	32·0	.	24·1	0·732	20·2	0·736	28·6	0·730	28·2	.
	36·2	0·852	30·7	.	23·9	0·835	20·1	0·840	28·5	0·832	28·2	.
	34·8	0·956	28·5	.	22·8	0·938	19·5	0·943	28·0	0·935	27·9	.
	32·6	1·060	25·5	.	21·0	1·041	18·1	1·048	26·3	1·040	26·4	.
	29·5	1·168	19·0	.	18·0	1·146	15·3	1·152	24·0	1·142	24·2	.
	24·3	1·275	5·5	.	14·0	1·250	11·9	1·257	20·2	1·247	21·0	.
	12·0	1·380			8·0	1·350	5·5	1·360	14·2	1·350	16·0	.
									2·0	1·452		
Max.	0·730		0·730		0·760		0·760		0·780		0·780 V.	

Tabelle 3a (hierzu Fig. 3a).

Max.	0·730	0·730	0·760	0·760	0·780	0·780 V.

Tabelle 3a (hierzu Fig. 3a).

Phenol — Wasser (Kaliumnitrat, Mercuronitrat).

Zusammensetzung	10 ccm Phenol 10 ccm Wasser gesättigt KNO_3				10 ccm Phenol 10 ccm (0·1 norm. $HgNO_3$; 0·1 n. HNO_3; 1 n. KNO_3)				10 ccm Phenol 10 ccm (0·01 norm. $HgNO_3$; 0·1 n. HNO_3; 1 n. KNO_3)				10 ccm Phenol 10 ccm, 1 norm. KNO_3			
Art der Phase	wässerig		nichtwässerig		wässerig		nichtwässerig		wässerig		nichtwässerig		wässerig		nichtwässerig	
Kurve	*d*		*ϑ*		*e*		*ε*		*h*		*η*		*m*		*μ*	
	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt
	(+ 5)		(+ 5)		(— 2)		(— 2)		(+ 2)		(+ 2)					
	9·2	0·110	9·2	0·110	9·9	0·218	9·7	0·218	15·5	0·220	14·0	0·220	13·2	0·110	14·5	0·110
	12·3	0·214	12·0	·	16·0	0·423	16·0	·	21·3	0·414	19·8	·	20·7	0·214	20·2	·
	14·7	0·317	15·0	·	20·5	0·628	20·8	·	25·0	0·617	24·0	·	25·9	0·317	25·0	·
	16·5	0·422	16·7	·	23·2	0·845	23·5	·	28·0	0·826	27·5	·	29·7	0·422	29·0	·
	18·0	0·525	17·9	·	24·5	1·040	24·7	·	30·1	1·050	29·8	·	32·7	0·525	32·1	·
	19·0	0·628	18·6	·	24·8	1·245	25·0	·	31·1	1·233	30·8	·	34·5	0·628	34·8	·
	19·8	0·732	19·0	·	24·2	1·450	24·2	·	31·0	1·433	30·5	·	35·6	0·732	36·8	·
	20·0	0·833	19·5	·	22·3	1·648	22·2	·	29·5	1·632	29·0	·	36·2	0·833	38·5	·
	20·0	0·935	19·5	·	17·0	1·850	17·3	·	25·0	1·835	25·0	·	36·4	0·935	39·4	·
	19·8	1·040	19·3	·	7·0	2·055	3·0	·	17·0	2·020	17·2	·	36·3	1·040	39·3	·
	19·3	1·140	18·8	·					4·0	2·240	4·0	·	35·7	1·140	38·8	·
	18·8	1·244	18·0	·									34·9	1·244	37·8	·
	17·9	1·348	17·2	·									33·6	1·348	36·5	·
	16·9	1·450	15·8	·									31·2	1·450	34·0	·
	14·2	1·555	13·5	·									27·0	1·555	28·5	·
	10·2	1·658	10·1	·									18·3	1·658	9·0	·
	5·0	1·762	6·0	·									3·0	1·762		
Max.	0·890		0·890		1·200		1·200		1·330		1·330		0·956		0·956 V.	

Tabelle 4 (hierzu Fig. 4).

Furfurol — Wasser (Kaliumchlorid — Mercurochlorid).

Zusammen-setzung	10 ccm Furfurol 10 ccm Wasser gesättigt KCl, Hg_2Cl_2				10 ccm Furfurol 10 ccm, 2 norm. KCl gesättigt Hg_2Cl_2				10 ccm Furfurol 10 ccm, 1 norm. KCl gesättigt Hg_2Cl_2			
Art d. Phase	wässerig		nichtwässerig		wässerig		nichtwässerig		wässerig		nichtwässerig	
Kurve	a		α		b		β		c		γ	
	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt
	(+ 13)		(+ 13)		(+ 4)		(+ 4)		(— 1)		(— 1)	
	31·8	0·110	32·5	0·110	23·5	0·109	20·0	0·109	18·0	0·109	13·0	0·109
	36·2	0·210	39·0	.	29·7	0·209	29·0	.	25·0	.	22·0	.
	38·2	0·312	43·0	.	32·4	0·306	33·1	.	27·8	.	25·5	.
	38·5	0·414	43·7	.	33·2	0·410	33·5	.	28·7	.	27·0	.
	38·0	0·517	42·8	.	32·9	0·512	33·2	.	28·6	.	26·9	.
	35·8	0·618	41·0	.	31·5	0·612	33·0	.	27·2	.	26·0	.
	32·3	0·720	38·0	.	29·0	0·714	31·0	.	25·0	.	24·0	.
	28·0	0·821	34·0	.	25·0	0·814	27·5	.	21·5	.	21·0	.
	22·2	0·921	28·8	.	19·3	0·914	22·0	.	17·0	.	16·5	.
	14·5	1·022	20·0	.	12·3	1·015	16·0	.	10·5	.	11·0	.
					4·0	1·116	7·8	.	3·0	.	3·0	.
						1·218			5·0	.	4·0	.
Max.	0·400		0·400		0·420		0·420		0·442		0·442 V.	

Tabelle 4a (hierzu Fig. 4a).

Furfurol — Wasser (Kaliumnitrat).

Zusammensetzung	10 ccm Furfurol 10 ccm Wasser gesättigt KNO_3				10 ccm Furfurol 10 ccm, 2 norm. KNO_3				10 ccm Furfurol 10 ccm, 1 norm. KNO_3			
Art d. Phase	wässerig		nichtwässerig		wässerig		nichtwässerig		wässerig		nichtwässerig	
Kurve	d		δ		e		ε		h		η	
	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt
	(+ 15)		(+ 15)		(+ 2)		(+ 2)					
	29·0	0·110	26·5	0·110	15·7	0·108	23·4	0·108	16·0	0·109	12·0	0·109
	36·0	0·214	33·6	·	22·0	0·210	29·8	·	23·0	0·212	18·0	·
	40·0	0·317	37·0	·	25·8	0·309	33·5	·	27·4	0·311	21·8	·
	42·1	0·422	38·5	·	27·8	0·414	35·4	·	29·8	0·417	23·8	·
	43·1	0·525	38·8	·	28·4	0·516	36·1	·	31·0	0·520	24·5	·
	43·0	0·628	38·4	·	28·6	0·618	36·2	·	31·4	0·623	24·7	
	42·1	0·732	36·8	·	28·3	0·719	35·7	·	31·2	0·725	24·4	·
	40·8	0·833	34·0	·	27·0	0·819	34·4	·	30·4	0·825	23·4	·
	39·0	0·935	30·0	·	25·0	0·920	32·5	·	28·5	0·926	21·5	·
	36·0	1·040	23·7	·	22·1	1·021	29·1	·	26·9	1·029	19·0	·
	32·0	1·140	15·0	·	18·0	1·122	24·7	·	23·8	1·130	15·5	·
	26·0	1·244			12·3	1·213	18·5	·	19·0	1·230	9·0	·
	18·5	1·348			4·5	1·325	9·5	·	12·5	1·322	2·0	·
									2·0	1·425		
Max.	0·550		0·550		0·597		0·600		0·638		0·638 V.	

Tabelle 4b (hierzu Fig. 4b).
Furfurol — Wasser (Mercuronitrat, Kaliumnitrat).

Zusammensetzung	10 ccm Furfurol 10 ccm (0·1 n. $HgNO_3$; 0·1 n. HNO_3; 1 n. KNO_3)				10 ccm Furfurol 10 ccm (0.01 n. $HgNO_3$; 0·1 n. HNO_3; 1 n. KNO_3)			
Art der Phase	wässerig		nichtwässerig		wässerig		nichtwässerig	
Kurve	*m*		*μ*		*t*		*τ*	
	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt
	(: 2)		(: 2)					
	18·2	0·109	18·0	0·109	9·0	0·110	8·0	0·110
	24·0	0·212	23·8	·	14·5	0·214	12·5	·
	27·5	0·311	27·0	·	18·1	0·317	16·5	·
	29·7	0·417	29·0	·	20·3	0·422	18·9	·
	31·2	0·520	30·5	·	22·2	0·525	20·5	·
	32·0	0·623	31·3	·	23·4	0·628	21·5	·
	32·5	0·725	31·6	·	24·0	0·732	22·1	·
	32·6	0·825	31·8	·	24·2	0·833	22·4	·
	32·5	0·926	31·6	·	24·2	0·934	22·4	·
	32·1	1·029	31·2	·	23·8	1·040	22·0	·
	31·6	1·130	30·6	·	23·1	1·140	21·3	·
	30·9	1·230	29·8	·	22·1	1·244	20·2	·
	28·5	1·322	28·5	·	20·8	1·348	18·8	·
	27·0	1·425	26·8	·	19·2	1·450	16·8	·
	25·0	1·540	24·7	·	17·4	1·555	14·8	·
	22·9	1·641	22·2	·	15·0	1·658	12·3	·
					12·7	1·762	9·5	·
Maximum	0·850		0·845		0·908		0·908 V.	

Tabelle 5 (hierzu Fig. 5). Essigsäureäthylester — Alkohol — Wasser (Kaliumchlorid — Mercurochlorid).

Zusammensetzung	20 ccm Essigäther 20 ccm Wasser 20 ccm Äthylalkohol gesättigt KCl, Hg_2Cl_2				20 ccm Essigäther 20 ccm, 2 norm. KCl 10 ccm Äthylalkohol gesättigt Hg_2Cl_2			
Art der Phase	wässerig		nichtwässerig		wässerig		nichtwässerig	
Kurve	*a*		*α*		*b*		*β*	
	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt
	(— 6)		(— 6)		(— 4)		(— 4)	
	15·0	0·068	21·5	0·068	24·1	0·109	18·3	0·109
	25·0	0·109	28·5	·	30.7	0·209	28·4	·
	32·8	0·157	33·5	·	32·7	0·306	31·6	·
	38·0	0·209	36·6	·	32·0	0·410	31·5	·
	43·0	0·306	38·0	·	30·6	0·512	31·0	·
	42·8	0·410	37·5	·	28·4	0·614	30·0	·
	41·9	0·512	36·1	·	26·0	0·714	28·0	·
	40·4	0·614	34·3	·	23·0	0·814	25·2	·
	38·3	0·714	32·0	·	19·2	0·914	22·0	·
	36·0	0·814	29·0	·	15·2	1·015	18·7	·
	33·0	0·914	25·6	·	10·0	1·116	15·0	·
	29·5	1·015	21·3	·	3·3	1·218	10·8	·
	25·2	1·116	16·8	·		1·320	5·0	·
	14·0	1·320	2·2	·				
Maximum	0·328		0·328		0·316		0·316 V.	

Tabelle 5a (hierzu Fig. 5a).

Essigsäureäthylester — Alkohol — Wasser (Kaliumnitrat-Mercuronitrat).

Zusammensetzung	15 ccm Essigäther, 10 ccm Alkohol, 15 ccm Wasser, gesättigt KNO_3				20 ccm Essigäther, 10 ccm Alkohol, 10 ccm Wasser, gesättigt KNO_3				20 ccm Essigäther, 10 ccm Alkohol, 10 ccm (0·01 norm. $HgNO_3$; 0·1 n. HNO_3; 1 n. KNO_3)				10 ccm Essigäther, 5 ccm Alkohol, 10 ccm (0·1 norm. $HgNO_3$; 0·1 n. HNO_3; 1 n. KNO_3)			
Art d. Phase	wässerig		nichtwässerig		wässerig		nichtwässerig		wässerig		nichtwässerig		wässerig		nichtwässerig	
Kurve	c		γ		d		δ		e		ε		h		η	
	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt
					(— 5)		(— 5)		(— 20)		(— 20)		(— 30)		(— 30)	
	22·0	0·206	23·2	0·206	8·5	0·106	8·4	0·106	20·0	0·205	19·9	0·205	12·8	0·205	12·0	0·205
	28·1	0·403	29·8	.	15·8	0·206	15·8	.	33·5	0·389	33·4	.	28·0	.	27·8	.
	27·8	0·605	29·6	.	19·2	0·303	18·7	.	39·0	0·578	39·0	.	35·0	.	34·9	.
	26·0	0·805	28·0	.	20·1	0·406	19·6	.	39·9	0·766	39·7	.	36·8	.	36·8	.
	22·6	1·001	25·5	.	20·0	0·506	19·5	.	38·9	0·957	38·9	.	36·4	.	35·0	.
	10·0	1·400	13·9	.	18·8	0·705	18·1	.	34·5	1·335	34·5	.	32·2	.	32·9	.
					17·7	0·802	16·8	.	30·9	1·515	31·1	.	28·9	.	30·0	.
					16·0	0·902	15·0	.	25·9	1·704	26·2	.	25·0	.	26·0	.
					13·9	1·001	13·0	.	19·0	1·892	18·4	.	19·0	.	21·5	.
					11·4	1·100	10·2	.	10·0	2·080	9·0	.	4·0	.	15·0	.
					8·3	1·200	7·0	.	6·0	2·270						
					4·5	1·300	3·0	.								
Max.	0·486		0·486		0·445		0·440		0·720		0·720		0·805		0·805 V.	

Tabelle 6 (hierzu Fig. 6).

Äther — Alkohol — Wasser (Kaliumchlorid — Mercurochlorid).

Zusammensetzung	20 ccm Äther 20 ccm Alkohol 20 ccm Wasser gesättigt KCl, Hg_2Cl_2				20 ccm Äther 20 ccm Alkohol 20 ccm, 2 norm. KCl gesättigt Hg_2Cl_2			
Art der Phase	wässerig		nichtwässerig		wässerig		nichtwässerig	
Kurve	a		α		b		β	
	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt
	(— 11)		(— 11)		(— 14)		(— 14)	
	21·9	0·108	23·2	0·108	15·0	0·101	15·0	0·101
	30·0	0·209	32·5	.	20·5	0·158	22·8	0·208
	30·0	0·308	32·5	.	23·0	0·208	23·5	0·307
	29·0	0·409	31·8	.	23·5	0·306	23·0	0·408
	27·2	0·510	30·2	.	22·2	0·408	21·7	0·509
	25·0	0·612	28·0	.	20·2	0·509	19·5	0·601
	22·2	0·712	25·2	.	18·0	0·610	16·0	0·710
	19·0	0·812	22·0	.	15·0	0·710	12·8	0·810
	15·4	0·912	18·0	.	11·2	0·810	8·5	0·910
	11·0	1·012	6·5	.	7·2	0·910	3·0	1·010
	6·0	1·115	3·0	.	2·6	1·010		
Maximum	0·270		0·270		0·287		0·287 V.	

Tabelle 6a (hierzu Fig. 6a).

Maximum	0·270	0·270	0·287	0·287 V.

Tabelle 6a (hierzu Fig. 6a).

Äther — Alkohol — Wasser (Kaliumnitrat-Mercuronitrat).

Zusammen-setzung	15 ccm Äther 15 ccm Wasser 15 ccm Alkohol gesättigt KNO_3				5 ccm Äther 5 ccm (0·01 norm. $HgNO_3$; 0·1 norm. HNO_3; 1 norm. KNO_3) 5 ccm Alkohol				5 ccm Äther 5 ccm (0·1 norm. $HgNO_3$; 0·1 norm. HNO_3; 1 norm. KNO_3) 5 ccm Alkohol			
Art d. Phase	wässerig		nichtwässerig		wässerig		nichtwässerig		wässerig		wichtwässerig	
Kurve	c		γ		d		δ		e		ε	
	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt
	(— 40)		(— 40)		(— 25)		(— 25)		(— 42)		(— 42)	
	11·0	0·212	14·0	0·212	22·3	0·212	19·5	0·212	3·5	0·109		
	21·0	0·311	21·0	.	36·4	0·412	37·0	.	16·0	1·212	12·2	0·212
	23·0	0·417	25·0	.	41·0	0·612	42·1	.	24·5	0·311	21·2	.
	23·1	0·520	25·1	.	40·8	0·812	42·0	.	30·9	0·417	27·2	.
	22·7	0·623	24·9	.	39·0	1·010	41·2	.	34·2	0·520	31·0	.
	22·2	0·725	24·6	.	36·4	1·210	39·5	.	36·3	0·623	33·6	.
	21·0	0·825	23·9	.	32·8	1·410	36·8	.	36·8	0·725	34·0	.
	19·2	0·926	23·0	.	28·0	1·600	31·2	.	36·6	0·825	33·8	.
	17·0	1·029	21·5	.	21·8	1·800	26·0	.	36·0	0·926	33·2	.
	14·1	1·130	20·0	.	10·0	2·000	15·2	.	35·2	1·029	32·2	.
	10·8	1·230	18·5	.	1·8	2·205		.	34·3	1·130	31·2	.
	6·8	1·322	16·0	.					32·7	1·230	30·0	.
	1·8	1·425	14·0	.					31·2	1·425	28·4	.
		1·540	11·0	.					29·5	1·530	26·8	.
		1·641	7·0	.					24·5	1·641	22·5	.
		1·742	4·1	.								.
Max.	0·480		0·480		0·678		0·678		*0·725		0·725 V.	

Tabelle 7 (hierzu Fig. 7).

Anilin — Alkohol — Wasser (Kaliumchlorid-Mercurochlorid).

Zusammensetzung	20 ccm Anilin 20 ccm Alkohol 15 ccm Wasser gesättigt KCl, Hg_2Cl_2				17 ccm Anilin 20 ccm Alkohol 35 ccm Wasser gesättigt Hg_2Cl_2, KCl			
Art d. Phase	wässerig		nichtwässerig		wässerig		nichtwässerig	
Kurve	*a*		*α*		*b*		*β*	
	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt
	(— 10)	·	(— 10)		(— 18)		(— 18)	
	14·0	0·107	26·2	0·107	4·5	0·108	3·0	0·108
	26·5	0·208	28·8	·	16·8	0·207	15·0	·
	32·2	0·304	30·5	·	21·2	0·306	20·2	·
	34·2	0·407	31·4	·	22·6	0·406	23·5	·
	34·7	0·508	31·9	·	23·2	0·507	25·0	·
	34·3	0·608	31·5	·	23·2	0·608	25·0	·
	33·0	0·709	30·0	·	22·8	0·707	24·6	·
	32·5	0·809	25·0	·	21·7	0·807	23 5	·
	30·8	0·909	18·4	·	20·1	0·905	22·0	·
	28·0	1·009	12·2	·	17·9	1·005	19·5	·
	24·5	1·110			14·8	1·105	16·2	·
	20·0	1·210			10·5	1·205		
	14·0	1·310			5·0	1·305		
	5·0	1·410						
Maximum	0·505		0·499		0·550		0·550 V.	

Tabelle 7a (hierzu Fig. 7a).

	5·0	1·410		
Maximum	0·505	0·499	0·550	0·550 V.

Tabelle 7a (hierzu Fig. 7a).

Anilin — Alkohol — Wasser (Kaliumnitrat-Mercuronitrat).

Zusammensetzung	20 ccm Anilin, 10 ccm Alkohol, 20 ccm Wasser, gesättigt KNO_3				15 ccm Anilin, 10 ccm Alkohol, 10 ccm Wasser, gesättigt KNO_3				10 ccm Anilin, 10 ccm (0·01 norm. $HgNO_3$; 0·1 norm. HNO_3; 1 norm. KNO_3)			
Art d. Phase	wässerig		nichtwässerig		wässerig		nichtwässerig		wässerig		nichtwässerig	
Kurve	c		γ		d		δ		e		ε	
	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt
	(— 6)		(— 6)		(+ 7)		(+ 7)		(+ 10)		(+ 10)	
	10·8	0·107	14·0	0·107	21·8	0·102	20·5	0·102	26·5	0·102	26·0	0·102
	19·0	0·208	18·9	.	29·1	0·208	26·5	.	34·0	.	33·0	.
	23·9	0·308	21·3	.	33·0	0·310	30·0	.	39·0	.	37·0	.
	26·7	0·408	22·5	.	35·0	0·412	31·8	.	41·3	.	40·0	.
	27·7	0·510	23·2	.	35·8	0·513	32·5	.	42·4	.	42·0	.
	28·0	0·611	23·5	.	35·8	0·614	32·5	.	42·6	.	43·1	.
	28·0	0·711	23·4	.	35·5	0·714	32·2	.	42·7	.	43·4	.
	27·7	0·807	23·0	.	34·9	0·813	31·5	.	42·3	.	43·3	.
	26·9	0·908	22·0	.	33·6	0·914	30·0	.	41·6	.	42·9	.
	25·4	1·010	20·5	.	32·0	1·014	28·0	.	40·0	.	41·8	.
	23·8	1·109	18·0	.	29·6	1·114	25·4	.	38·0	.	39·8	.
	21·1	1·210	15·0	.	26·2	1·214	21·5	.	35·0	.	36·8	.
	17·9	1·310	11·0	.	21·9	1·315	18·0	.	30·0	.	32·8	.
	13·3	1·410			15·0	1·418	6·5	.	22·0	.	26·8	.
	6·0	1·510							10·8	.	20·0	.
Max.	0·672		0·672		0·572		0·572		0·695		0·750 V.	

Tabelle 8 (hierzu Fig. 8).

Chloroform — Alkohol — Wasser (Kaliumchlorid-Mercurochlorid).

Zusammen-setzung	10 ccm Chloroform 10 ccm Alkohol 20 ccm Wasser gesättigt *KCl*, *Hg*$_2$*Cl*$_2$				10 ccm Chloroform 20 ccm Alkohol 20 ccm Wasser gesättigt *KCl*, *Hg*$_2$*Cl*$_2$				20 ccm Chloroform 40 ccm Alkohol 20 ccm Wasser gesättigt *KCl*, *Hg*$_2$*Cl*$_2$			
Art d. Phase	wässerig		nichtwässerig		wässerig		nichtwässerig		wässerig		nichtwässerig	
Kurve	*a*		*α*		*b*		*β*		*c*		*γ*	
	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt
					(— 4)		(— 4)		(— 23)		(— 23)	
	29·7	0·114	29·5	0·114	20·5	0·111	19·5	0·111	16·0	0·111	17·2	0·111
	38·8	0·219	36·8	·	30·0	0·214	27·2	·	20·5	·	21·0	·
	42·3	0·322	40·7	·	33·1	0·313	29·8	·	21·8	·	22·8	·
	42·3	0·430	40·6	·	33·1	0·418	29·8	·	22·3	·	23·3	·
	41·0	0·537	39·4	·	32·1	0·523	28·0	·	22·2	·	23·0	·
	39·0	0·644	37·4	·	30·1	0·626	23·2	·	21·3	·	21·5	·
	36·2	0·748	35·5	·	28·0	0·728	20·0	·	19·8	·	19·0	·
	33·1	0·855	33·1	·	24·8	0·832	14·5	·	17·6	·	16·5	·
	29·0	0·959	31·0	·	20·8	0·934	9·0	·	14·7	·	14·0	·
	24·5	1·065	28·0	·	16·0	1·038	2·0	·	10·8	·	8·0	·
	18·0	1·170	25·0	·	10·0	1·140			5·7	·		
	7·9	1·278	21·6	·								
Max.	0·375		0·375		0·385		0·385		0·435		0·435 V.	

Tabelle 8a (hierzu Fig. 8a).

Tabelle 8a (hierzu Fig. 8a).

Chloroform — Alkohol — Wasser (Kaliumnitrat-Mercuronitrat).

Zusammensetzung	10 ccm Chloroform 20 ccm Alkohol 10 ccm Wasser gesättigt KNO_3				5 ccm Chloroform 15 ccm Alkohol 10 ccm Wasser gesättigt KNO_3				10 ccm Chloroform 30 ccm Alkohol 20 ccm (0·01 norm. $HgNO_3$; 0·1 n. HNO_3; 1 n. KNO_3)				10 ccm Chloroform 20 ccm Alkohol 10 ccm (0·1 norm. $HgNO_3$; 0·1 n. HNO_3; 1 n. KNO_3)			
Art d. Phase	wässerig		nichtwässerig		wässerig		nichtwässerig		wässerig		nichtwässerig		wässerig		nichtwässerig	
Kurve	d		δ		e		ε		h		η		m		μ	
	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt
	(+ 3)		(+ 3)		(+ 5)		(+ 5)		(— 15)		(— 15)		(— 13)		(— 13)	
	13·0	0·107	15·0	0·107	18·9	0·107	19·2	0·208	19·5	0·207	19·4	0·207	13·0	0·103	14·0	0·103
	15·0	0·208	18·5	0·208	24·5	0·208	24·8	·	31·9	0·402	31·2	·	26·8	0·207	26·8	·
	15·8	0·308	19·5	0·308	26·6	0·308	26·6	·	35·0	0·592	34·5	·	39·3	0·402	38·5	·
	16·0	0·408	20·2	0·408	27·5	0·408	27·8	·	35·8	0·792	35·0	·	42·0	0·592	42·0	·
	16·2	0·510	20·5	0·510	28·0	0·510	28·5	·	35·7	0·988	34·5	·	43·3	0·792	42·6	·
	16·3	0·611	20·5	0·611	28·1	0·611	28·6	·	35·0	1·182	33·8	·	43·1	0·988	42·5	·
	15·9	0·711	20·0	0·711	27·9	0·711	28·4	·	33·0	1·375	32·0	·	42·0	1·182	41·5	·
	15·6	0·807	19·2	0·807	27·4	0·807	28·0	·	29·0	1·565	30·0	·	40·0	1·375	40·1	·
	15·0	0·908	17·7	0·908	26·6	0·908	27·2	·	23·8	1·760	26·0	·	36·6	1·565	38·0	·
	14·0	1·010	13·9	1·110	25·5	1·010	26·0	·	12·6	1·951			30·7	1·760	34·0	·
	11·5	1·210	6·2	1·310	24·0	1·110	22·5	·					18·5	1·951	29·0	
	8·5	1·410			21·9	1·210										
					15·0	1·310										
					9·2	1·410										
Max.	0·600		0·600		0·560		0·560		0·832		0·832		0·870		0·870 V.	

Tabelle 9 (hierzu Fig. 9).
Propylalkohol — Wasser (Kaliumchlorid-Mercurochlorid).

Zusammensetzung	20 ccm Propylalkohol 30 ccm Wasser gesättigt KCl, Hg_2				20 ccm Propylalkohol 20 ccm 2 norm. KCl gesättigt Hg_2Cl_2			
Art d. Phase	wässerig		nichtwässerig		wässerig		nichtwässerig	
Kurve	*a*		*α*		*b*		*β*	
	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt
	(— 25)		(— 25)		(— 15)		(— 15)	
	19·5	0·112	19·3	0·112	13·2	0·111	15·9	0·111
	29·9	0·216	26·7	.	19·1	0·217	22·0	.
	31·6	0·317	28·0	.	20·2	0·318	23·0	.
	31·3	0·424	27·8	.	20·0	0·425	22·9	.
	30·2	0·529	26·5	.	18·9	0·530	21·7	.
	28·9	0·634	24·8	.	17·0	0·635	20·0	.
	26·8	0·738	22·3	.	14·9	0·740	17·9	.
	24·0	0·841	19·6	.	12·9	0·844	14·9	.
	20·8	0·945	16·1	.	8·7	0·947	11·4	.
	17·0	1·049	12·0	.	4·5	1·052	7·0	.
	12·2	1·153	6·7	.		1·158	1·5	.
	6·0	1·258						
Maximum	0·360		0·360		0·350		0·350 V.	

Tabelle 10 (hierzu Fig. 10). Isobutylalkohol — Wasser — Alkohol (Kaliumchlorid-Mercurochlorid).

Zusammensetzung	10 ccm Isobutylalkohol 10 ccm Alkohol 20 ccm Wasser gesättigt KCl, Hg_2Cl_2				20 ccm Isobutylalkohol 10 ccm Alkohol 20 ccm Wasser gesättigt KCl, Hg_2Cl_2			
Art d. Phase	wässerig		nichtwässerig		wässerig		nichtwässerig	
Kurve	*a*		*α*		*b*		*β*	
	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt
	(— 15)		(— 15)		(— 37)		(— 37)	
	4·5	0·112	6·6	0·112	7·0	0·112	4·6	0·112
	19·0	0·216	23·1	.	19·0	.	16·6	.
	28·0	0·317	30·7	.	22·0	.	18·8	.
	30·1	0·424	32·8	.	22·1	.	19·1	.
	30·2	0·529	33·2	.	21·4	.	18·5	.
	29·5	0·634	32·7	.	20·2	.	17·4	.
	27·8	0·738	31·6	.	18·6	.	15·2	.
	25·8	0·841	29·7	.	16·2	.	12·8	.
	22·9	0·945	27·5	.	13·5	.	9·6	.
	19·2	1·049	24·7	.	10·1	.	5·6	.
	15·1	1·153	21·1	.	6·0	.		
	10·0	1·258	16·6	.				
	3·0	1·363	10·6	.				
Maximum	0·529		0·530		0·390		0·390 V.	

Tabelle 11 (hierzu Fig. 11).

Wasser-Kaliumnitrat-Mercuronitrat.

Zusammensetzung	0·01 n. $Hg_2(NO_3)_2$ 0·1 norm. HNO_3 1 norm. KNO_3		0·1 n. $Hg_2(NO_3)_2$ 0·1 norm. HNO_3 1 norm. KNO_3		1 norm. KNO_3		0·1 norm. KNO_3	
Kurve	*a*		*b*		*c*		*d*	
	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt	Skt.	Volt
	(− 2)				(+ 12)		(+ 6)	
	7·5	0·110	12·0	0·110	15·0	0·110	9·0	0·110
	14·0	0·215	18·9	0·214	19·8	.	12·2	.
	18·0	0·316	24·0	0·317	22·5	.	15·8	.
	22·6	0·424	28·5	0·422	24·5	.	18·7	.
	25·8	0·528	31·5	0·525	26·3	.	21·0	.
	28·4	0·623	34·8	0·628	27·2	.	22·8	.
	30·5	0·735	37·1	0·732	27·7	.	23·5	.
	32·0	0·837	39·0	0·833	27·7	.	23·6	.
	32·9	0·940	40·0	0·935	27·0	.	23·1	.
	32·9	1·042	40·5	1·040	25·8	.	21·4	.
	32·1	1·147	40·0	1·140	23·6	.	19·8	.
	30·9	1·250	39·0	1·244	21·1	.	17·8	.
	29·0	1·354	37·0	1·348	18·3	.	15·0	.
	26·3	1·460	34·6	1·450	15·0	.	12·2	.
	23·5	1·567	31·8	1·555			9·0	.
	20·0	1·668	28·5	1·658				
	16·3		25·0	1·762				
			20·5	1·864				
			16·0	1·968				
Maximum	0·990		1·040		0·775		0·830	

Das Ergebnis.

Das Ergebnis der Untersuchung ist ein ganz eindeutiges: ohne Ausnahme wird gefunden, dass zwei im Verteilungsgleichgewicht stehende Lösungsphasen einen und denselben Nernstschen Potentialsprung $\pi_1 = \pi_2$ gegen ein gegebenes Metall besitzen. Dies gilt mit der Genauigkeit, mit der absolute Potentiale aus Elektrokapillarkurven abgeleitet werden können, also auf fünf bis zehn Millivolt. Mit demselben Grade der Genauigkeit lässt sich schliessen, dass die Phasengrenzkraft π_3 beim Verteilungsgleichgewicht null oder kleiner als fünf bis zehn Millivolt ist. Nachgewiesen ist dieses Verhalten für neun Lösungsmittelpaare und für vier Elektrolyte: KCl, KNO_3, $Hg_2\,(NO_3)_2$, HNO_3, also für drei Kationen ($K^{\cdot}$, Hg_2, $H^{\cdot}$) und für zwei Anionen (NO_3', Cl'). Die Verallgemeinerung auf alle Lösungsmittel ist zweifellos gestattet; die Verallgemeinerung auf alle Ionen ist dagegen unsicher.

Es könnte sein, dass die kapillaraktiven Ionen sich abweichend verhalten, dass also gerade dann, wenn ausgesprochene Ionenadsorptionspotentiale auftreten, zugleich noch ein Ionenverteilungspotentialsprung hinzukommt. Eine Entscheidung hierüber wird auf einem anderen, als dem in dieser Arbeit beschrittenen Wege gesucht werden müssen, da in diesem Fall die Ermittlung von π_1 und π_2 aus der Elektrokapillarkurve nicht angängig sein dürfte.

Vorliegende Arbeit wurde unter Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Baur im Laboratorium für Elektro- und Physikalische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich ausgeführt; und ich möchte nicht versäumen, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer für seine Anregungen und Ratschläge meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Zürich, den 18. Juli 1922.

Über Phasengrenzkräfte.

Von

Emil Baur.

(Eingegangen am 30. 7. 22.)

An meine Arbeit mit S. Kronmann[1]) über die Potentialdifferenz an der Phasengrenze flüssig-flüssig knüpfte sich eine Auseinandersetzung mit R. Beutner[2]), die ich mit der Bemerkung abbrach, es müssten weitere experimentelle Ermittlungen beigeschafft werden. Solche liegen jetzt vor in der vorangehenden Arbeit von H. Wild über Elektrokapillarkurven. Dieselbe versetzt mich in die Lage, die Erörterung wieder aufzunehmen.

Es ist inzwischen eine Monographie von R. Beutner erschienen über „die Entstehung elektrischer Ströme im lebenden Gewebe“[3]), in der es der Verfasser für richtig hielt, meine Beiträge zu dieser Frage mit der schlichten Bemerkung abzutun: „Irrtümlicherweise ist sogar noch neuerdings behauptet worden, dass diese Phasengrenzkräfte praktisch stets gleich Null seien.“ Da Beutners Monographie von L. Michaelis in seinem „Praktikum der physikalischen Chemie“[4]) zum Studium besonders empfohlen und in den „Naturwissenschaften“[5]) der weiteren Fachwelt gepriesen wird mit Worten wie: „lesenswerteste Erscheinung“, „theoretisch wie experimentell von gleicher Klarheit und Schönheit“, „Markstein in der Geschichte der Elektrophysiologie“ — ich finde von allem gerade das Gegenteil —, so besteht Gefahr, dass

---

[1]) S. Kronmann, Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 81 (1916).

[2]) Beutner, Zeitschr. f. Elektrochemie **24**, 94 (1918); Baur, Zeitschr. f. Elektrochemie **24**, 100 (1918); Beutner, Zeitschr. f. Elektrochemie **25**, 100 (1919); Baur, Zeitschr. f. Elektrochemie **25**, 151 (1919).

[3]) Stuttgart, Enke, 1920. 157 S.

[4]) Berlin, Springer, 1921. Siehe S. 138.

[5]) Naturwissenschaften **9**, 218 (1921).

anfechtbare Meinungen für abgeklärte Wahrheit hingenommen werden, wenn nicht Einspruch erhoben wird.

Die Frage ist, ob die Potentialdifferenz an der Phasengrenze flüssig-flüssig die Wirkung Nernstscher auswählender Ionenverteilung zwischen den beiden Phasen ist oder die Wirkung von Ionenadsorption oder ob beides nebeneinander vorkommt. R. Beutner entschied sich für die erste Möglichkeit, ich für die zweite, während H. Freundlich neuerdings eine Überlagerung beider Effekte annimmt.

Ich hatte für meine Entscheidung Gründe, aber keinen Beweis. Dies ist nun anders. Für eine gewisse Gruppe von Fällen kann der Beweis erbracht werden, dass der Ionenverteilungspotentialsprung in der Tat innerhalb der Messgenauigkeit Null ist. Die letztere beträgt 5—10 Millivolt. Nachgewiesen ist dieses Verhalten für neun Lösungsmittelpaare und fünf Ionen ($H^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Hg_2^{\cdot\cdot}$, Cl', NO_3'). Den Befund auf andere Lösungsmittel zu verallgemeinern, ist unbedenklich geboten, die Verallgemeinerung auf andere anorganische Ionen von normaler elektrolytischer Beweglichkeit scheint mir wahrscheinlich; eine Erweiterung auf die grossen, unternormal langsam wandernden, organischen Anionen und Kationen, unter denen sich die vorzüglich kapillaraktiven befinden, lasse ich dagegen dahingestellt.

Wie die Sache nunmehr liegt, muss ich die von Beutner von oben herab gegebene Losung, dass ich im Irrtum sei, rundweg zurückweisen. Das Gegenteil ist der Fall.

Nun ist kürzlich eine Untersuchung von H. Freundlich und A. Gyemant[1]) erschienen, in der der Frage nach dem Vorhandensein und der Bedeutung von spezifischen Verteilungskoeffizienten auf andere Weise zu Leibe gegangen wird. Wenn die nichtwässerige in der wässerigen Phase emulgiert wird, so kann man die elektrische Kataphorese der Tröpfchen messen und bekommt so den Betrag der von der Ionenadsorption herrührenden Potendialdifferenz. Gegen den anderen, den Ionenverteilungspotentialsprung, wird bei diesem Verfahren keine Arbeit geleistet, also tritt er auch nicht in Erscheinung. Anders ist es bei der potentiometrischen Messung der EK geeigneter Voltaketten mit zwei flüssigen Phasen. Hier wird bei einer elektrolytischen Verschiebung gegen beide hintereinander liegende Potentialsprünge Arbeit geleistet, also erscheint in der EK auch ihre Summe. Misst man dagegen Voltaketten mit Metall- oder auch mit Glaselektroden[2]), so merkt man von einem allenfalls vorgelagerten Ionenadsorptions-

[1]) H. Freundlich und A. Gyemant, Zeitschr. f. physik. Chemie **100**, 182 (1922).
[2]) H. Freundlich, Kolloidzeitschr. **28**, 240 (1921).

potential nichts, da dasselbe in diesem Fall an der Stromlieferung nicht teilnehmen kann.

Die Untersucher finden, dass die aufeinander bezüglichen Messungen nicht den gleichen Betrag liefern; den Unterschied schieben sie nun auf den Ionenverteilungspotentialsprung. Dieser Schluss ist logisch, wenn es feststeht, dass die aus den kataphoretischen Messungen errechneten Adsorptionspotentiale nicht gestört sind. Etwas bedenklich stimmen könnte der Umstand, dass die kataphoretisch gewonnenen, mit ζ bezeichneten Werte unter sich weniger Zusammenhang aufweisen, als die elektrometrisch gemessenen, mit ε bezeichneten Werte. Davon abgesehen, scheint mir die folgende Argumentation anfechtbar.

Freundlich schreibt[1]: „Sowohl die weitgehende Unabhängigkeit der beiden Potentiale voneinander wie die Abhängigkeit des ε von dem Lösevermögen[2] der organischen Flüssigkeiten sprechen dagegen, dass es auch für das ε auf das Adsorptionspotential ankommt, wie es Baur annimmt“.

Auf die Ionenlöslichkeit kann man sich nicht berufen, da man sie nicht kennt. Was aber die „weitgehende Unabhängigkeit“ betrifft, so räumt Freundlich fast im gleichen Atemzug ein, dass man „vielfach von einer gewissen Symbasie sprechen“ kann. In der Tat, wenn man nicht die Ausnahme vor die Regel stellen will, ist diese Symbasie zwischen den ε- und ζ-Werten in den mitgeteilten Tabellen offensichtlich vorherrschend[3].

Mich bestimmte für die Ionenadsorption, ausser den Konzentrations- und Verdrängungseinflüssen, der Umstand, dass die Phasengrenzkraft immer dann positiv ist, wenn ein notorisch adsorbierbares Kation vorliegt, und immer dann negativ, wenn ein notorisch adsorbierbares Anion vorliegt. Diese Regel zeigt sich auch in Freundlichs Versuchen erfüllt, mit der alleinigen Ausnahme des Calcium- und Aluminiumchlorids. Wenn Freundlich zusammenfasst: „Alle diese Erfahrungen lassen sich nicht wohl mit der Auffassung von Baur bezüglich des ε-Potentials vereinigen“, so würde ich mir allen Ernstes getrauen, denselben Satz mit Unterdrückung des „nicht“ zu verfechten.

[1]) Freundlich, a. a. O., S. 195.

[2]) Gemeint ist „die Löslichkeit der Ionen, also ihr Eindringungsvermögen in die organische Flüssigkeit“. S. 195, weiter oben.

[3]) Anilin und Salzsäure (Tabelle 6, S. 193) gibt natürlich die Adsorption von Aniliniumion; Phenol und Natronlauge (Tabelle 4, S. 191) diejenige von Phenolation. — Dass auf der *KCl*-Seite der Ketten ein Potentialsprung von etwa 45 Millivolt nicht existiert, wissen wir jetzt aus der Arbeit von H. Wild. Von den gemessenen ζ-Werten — 45 Millivolt abzuziehen, wäre jetzt nicht mehr zeitgemäss.

Im übrigen habe ich nichts gegen spezifische Ionenteilungskoeffizienten, wenn man sie einwandfrei nachweisen kann. Von einem allgemeinen theoretischen Standpunkt lässt sich sogar beweisen, dass gerade solche Salze, die aus einem grossen (also im allgemeinen kapillaraktiven) und einem kleinen (also im allgemeinen kapillarinaktiven) Ion bestehen, eine solche Phasengrenzkraft geben müssen. Nach privater Mitteilung von Herrn P. Debye kann man durch eine einfache, ganz allgemein gültige Betrachtung zeigen, dass die Gleichheit der Ionenradien die Bedingung dafür ist, dass die Phasengrenzkraft beim Verteilungsgleichgewicht verschwindet. Sie berechnet sich als proportional dem Unterschiede der Ionenradien. Da die Grösse der Ionen sich in ihrer Beweglichkeit ausspricht[1]), so hätten wir darnach zu erwarten, dass die anorganischen Ionen von normaler Beweglichkeit nur kleine, bis sehr kleine Phasengrenzkräfte erzeugen. Anders wird es bei den grossen, unternormal langsam wandernden, organischen Ionen. In diesem Zusammenhange ist der Vermutung Freundlichs[2]) durchaus beizupflichten, dass ein innerer Zusammenhang zwischen der Adsorbierbarkeit eines Ions und seinem Vordringen in die Nachbarphase bestehen könnte, dergestalt, dass beide Effekte im allgemeinen zusammen auftreten. Jede künftige Erörterung wird aber mit den nunmehr experimentell erwiesenen Tatsache zu rechnen haben, dass wenigstens für einen Teil der Ionen, nämlich für die ungefähr gleich beweglichen, die Spezifität ihrer Teilungskoeffizienten zu vernachlässigen ist. In einem gewissen Bereich ist eine Anschauung erfahrungsmässig bestätigt, die sich mir seit langem[3]), von anderen Erwägungen ausgehend, aufgedrängt hatte.

1) Hevesy, Kolloidzeitschr. **21**, 129 (1917).
2) Freundlich, a. a. O. S. 195.
3) Zeitschr. f. Elektrochemie **11**, 936 (1905); **12**, 725 (1906).

Zürich, Juli 1922. Laboratorium für physikalische Chemie der Eidg. Techn. Hochschule.

Zur Theorie der Elektrokapillarität. I.[1]

Kapillarelektrische Erscheinungen in nichtwässerigen Lösungsmitteln.

Von

A. Frumkin.

(Eingegangen am 9. 8. 22.)

In der Literatur lagen bis jetzt nur vereinzelte Angaben über kapillarelektrische Erscheinungen in nichtwässerigen Lösungsmitteln vor[2]). Da diese Frage in mehreren Beziehungen mir interessant erschien, führte ich eine Reihe von Messungen mit den Lösungsmitteln Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton und Pyridin aus.

1. Die Versuchsanordnung.

Die Lösungsmittel.

CH_3OH. Methylalkohol Marke „Kahlbaum" wurde über CaO getrocknet und zweimal über Ca unter peinlichstem Ausschlusse von Feuchtigkeit fraktioniert. Das gereinigte Präparat ging bei 64·6° (758 mm) über. $d_4^0 = 0{\cdot}80997$ (nach Klasson $d_4^0 = 0{\cdot}80999$).

---

[1]) Die vorliegenden zwei Abhandlungen sind kurze Auszüge aus meiner in russischer Sprache erschienenen Dissertation: „Kapillarelektrische Erscheinungen und Elektrodenpotentiale", Odessa, 1919, 280 S.

[2]) Paschen, Wied. Ann. **40**, 44 (1890); Campetti, Atti Acc. Sc. Torino **29**, 62, 228 (1893–1894); Bouty, Ann. Chim. Phys. (7) **3**, 195 (1894); Luther, Zeitschr. f. physik. Chemie **19**, 567 (1896); Kučera, Drud. Ann. **11**, 704 (1903); Gouy, Ann. Chim. Phys. (8) **9**, 133 (1906); Luggin, Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 686 (1895); Reboul, Ann. Chim. Phys. (8) **14**, 433 (1908); Compt. rend. **148**, 221, 617 (1909); Hevesy und Lorenz, Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 456 (1910); Newbery, Journ. Chem. Soc. **105**, 2553 (1914); **107**, 852, 1520 (1915); Polara und Maresca, C. B. I, 608, 815 (1918); Polara, C. B. I, 896 (1919).

C_2H_5OH. Bester Handelsalkohol wurde ebenso wie CH_3OH behandelt. $d_4^{25} = 0.78512$ (nach Mendelejew $d_4^{25} = 0.78511$).

CH_3COCH_3. „Acétone purifié“ von Poulenc wurde getrocknet und zweimal über $CaCl_2$ fraktioniert. Kp. 56·2—56·4° (763 mm); $d_4^0 = 0.8135$ [nach Timmermans[1]) $d_4^0 = 0.81248$].

C_5H_5N. Das Präparat wurde aus Mercks „Pyridinum purissimum“ durch wiederholte Fraktionierung über KOH erhalten. Es ging in den Grenzen 115—115·1° (760 mm) über.

Messungen mit Isobutyl- und Isoamylalkohol erwiesen sich wegen der kleinen Beweglichkeit des Meniskus als unausführbar.

Die gelösten Salze.

Diese waren beste Präparate von Kahlbaum, die vor dem Gebrauche sorgfältig getrocknet und wenn nötig aus absolutem Alkohol umkristallisiert wurden.

Das Kapillarelektrometer.

Das Kapillarelektrometer war dem von Gouy[2]) beschriebenen nachgebildet. Die benutzten Kapillaren hatten einen Durchmesser von etwa 50 μ. Das Gefäss mit der Lösung wurde, um Feuchtigkeit auszuschliessen, mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Durch eine Öffnung wurde die Kapillare eingeführt, durch die andere ging ein enges mit der Lösung gefülltes Röhrchen, das die Verbindung mit einem zweiten, mit derselben Lösung gefüllten Gefässe herstellte. In dieses tauchte das Ableitungsrohr der unpolarisierbaren Elektrode. Die dritte Öffnung hatte den Zweck, den Druck im Innern des Gefässes dem Atmosphärendrucke gleichzuhalten.

Die unpolarisierbare Elektrode.

Diese tauchte immer in eine Lösung mit dem entsprechenden Lösungsmittel; zur Verwendung kamen $Hg \mid LiCl, Hg_2Cl_2$- und $Ag \mid AgNO_3$-Elektroden. Wenn an der Grenze der $AgNO_3$-Lösung und der untersuchten Lösung die Bildung eines schwerlöslichen Silbersalzes zu befürchten war, wurde eine NH_4NO_3-Lösung dazwischen geschaltet.

Die Messungen.

In Pyridin und in Methylalkohol stellt sich der Meniskus recht gut ein, schwieriger ist die Arbeit mit Äthylalkohol und besonders mit

[1]) Timmermans, C. B. II, 442 (1910).
[2]) Gouy, Ann. Chim. Phys. (7) 29, 145 (1903).

Aceton, da in den letzterwähnten Lösungsmitteln der Meniskus die Tendenz hat, an den Wänden des Kapillarrohrs zu haften, und ausserdem manchmal kleine systematische Unterschiede zwischen verschiedenen Beobachtungsreihen auftreten.

Die weiter unten angeführten Zahlen sind Mittelwerte aus mehreren Messungsreihen; bei der Berechnung wurde der Maximalwert der Oberflächenspannung γ an der Grenzfläche Hg | Wasser gleich 100 angenommen. Die φ-Werte sind die kathodischen Polarisationen, der Punkt $\varphi = 0$ entspricht dem Potentiale der unpolarisierbaren Elektrode.

2. Die Elektrokapillarkurven.

Tabelle 1.

CH_3OH; $t = 8^{\circ}$; unpolarisierbare Elektrode Ag | 0·1 norm. $AgNO_3$.

φ	0·1 n. NH_4NO_3 (3 Reihen)	norm. NH_4NO_3 (3 Reihen)	norm. $NaBr$ (2 Reihen)	norm. NaJ (2 Reihen)
0·200	74·5	69·25	—	—
0·300	79·55	76·1	—	—
0·400	83·6	81·05	—	—
0·500	86·7	85·0	—	—
0·600	89·4	87·55	—	—
0·700	90·85	89·75	—	—
0·750	91·15	90·55	—	—
0·800	91·45	91·1	82·55	—
0·850	91·65	91·4	—	—
0·900	91·9	91·55	87·8	—
0·950	91·9	91·7	89·1	—
1·000	91·9	91·65	89·75	78·65
1·050	91·6	91·45	90·2	—
1·100	91·45	91·25	90·5	85·35
1·150	91·2	90·95	90·3	87·1
1·200	90·8	90·5	90·1	87·95
1·250	—	90·05	89·75	88·4
1·300	89·9	89·5	89·3	88·45
1·350	—	—	88·8	88·3
1·400	88·8	88·4	88·2	87·9
1·450	—	—	—	87·3
1·500	87·45	87·05	86·7	86·6
1·600	85·8	85·25	85·05	84·95
1·700	84·1	83·25	83·25	83·15
1·800	82·15	81·05	81·05	81·0
1·900	79·8	78·5	78·65	78·45
2·000	77·1	75·4	75·8	75·65
2·100	—	71·85	72·5	72·60
2·200	—	—	68·95	69·05
2·300	—	—	65·25	65·15
2·400	—	—	—	60·9
$\varphi_{max.} =$	0·95	0·97	1·11	1·27

Tabelle 2.

C_2H_5OH; $t = 10°$; unpolarisierbare Elektrode Ag | 0·1 norm. $AgNO_3$.

φ	0·2 n. NH_4NO_3 (4 Reihen)	norm. NaJ (2 Reihen)	φ	0·2 n. NH_4NO_3 (4 Reihen)	norm. NaJ (2 Reihen)
0·200	72·8	—	1·200	89·2	87·45
0·300	78·75	—	1·300	88·4	87·85
0·400	82·6	—	1·400	87·45	87·25
0·500	85·65	—	1·500	86·2	86·1
0·600	88·2	—	1·600	84·75	84·35
0·700	89·75	—	1·700	83·15	82·65
0·750	90·15	—	1·800	81·2	80·7
0·800	90·35	—	1·900	78·8	78·4
0·850	90·5	—	2·000	—	75·7
0·900	90·5	—	2·100	—	72·8
0·950	90·45	—	2·200	—	69·2
1·000	90·3	78·95	2·300	—	65·1
1·050	90·1	—	2·400	—	60·2
1·100	89·9	85·0	$\varphi_{max.}$ =	0·89	1·28

Tabelle 3.

C_2H_5OH und $C_2H_5OH + H_2O$; $t = 10°$; unpolarisierbare Elektrode Hg | untersuchte Lösung, Hg_2Cl_2. Die zwei Kurven für norm. $LiCl$ in abs. Alkohol sind mit verschiedenen Kapillaren erhalten; die zweite ist die genauere. % bedeutet Volumenprozente.

φ	norm. $LiCl$ in 100% C_2H_5OH	norm. $LiCl$ in 95% C_2H_5OH	norm. $LiCl$ in 80% C_2H_5OH
0·000	82·2	81·95	82·1
0·100	87·3	87·5	87·85
0·200	89·2	89·15	90.15
0·300	90·0	90·3	90·7
0·400	90·1	90·2	90·7
0·500	89·6	89·65	90·3
0·600	88·9	89·0	89·75
0·700	88·0	88·05	88·7
0·800	86·8	86·95	87·65
0·900	85·55	85·75	86·7
1·000	84·0	84·15	85·0
1·100	82·3	82·45	83·05
1·200	80·3	80·40	81·15
1·300	78·0	78·1	78·9
1·400	75·45	75·55	76·3
1·500	72·75	72·75	73·05
1·600	69·5	69·25	69·05
1·700	65·95	65·65	64·4
1·800	62·15	60·7	58·1
1·900	58·15	55·8	50·9
2·000	53·6	50·1	—

Tabelle 3.
(Fortsetzung.)

φ	norm. $LiCl$ in 100% C_2H_5OH (10 Reihen)
0·100	87·14
0·200	89·03
0·250	89·61
0·300	89·92
0·350	90·00
0·400	90·00
0·450	89·83
0·500	89·45
0·600	88·80
0·700	87·79
$\varphi_{max.}$ =	0·36

Tabelle 4.
CH_3COCH_3; $t = 8^o$;
unpolarisierbare Elektrode Ag | 0·008 norm. $AgNO_3$.

φ	0·9 norm $LiNO_3$ (3 Reihen)	0·5 norm. $LiCl$ (2 Reihen)	norm. NH_4CNS (3 Reihen)
0·400	81·85	—	—
0·500	85·65	—	—
0·600	88·3	—	—
0·650	89·55	—	—
0·700	90·15	—	—
0·750	90·6	—	—
0·800	90·8	86·0	82·1
0·850	90·75	—	—
0·900	90·7	87·5	85·2
0·950	90·55	—	86·5
1·000	90·25	88·65	87·35
1·050	89·85	—	87·9
1·100	89·55	89·15	88·25
1·150	89·15	—	88·25
1·200	88·7	88·7	88·05
1·250	—	—	87·6
1·300	87·4	87·4	87·05
1·350	—	—	86·35
1·400	85·95	85·95	85·5
1·500	84·25	84·4	84·1
1·600	82·45	—	82·45
1·700	80·4	—	80·2
1·800	78·25	—	78·05
$\varphi_{max.}$ =	0·83	1·10	1·13

Tabelle 5.

C_5H_5N; $t = 19°$; unpolarisierbare Elektrode Ag | 0·1 norm. $AgNO_3$.

φ	norm. NH_4CNS	1·6 norm. NH_4J
0·200	79·8	—
0·300	82·8	—
0·350	83·55	—
0·400	84·2	—
0·450	84·55	—
0·500	84·55	77·95
0·550	84·3	79·1
0·600	83·95	80·4
0·650	83·6	81·5
0·700	83·2	81·9
0·750	82·55	81·95
0·800	81·85	81·65
0·900	80·2	80·05
1·000	78·45	78·3
1·100	76·25	76·25
1·200	74·15	74·0
1·300	71·6	71·4
$\varphi_{max.} =$	0·48	0·72

3. Das Maximum.

Die erhaltenen Werte von $\gamma_{max.}$ sind in der Tabelle 6 zusammengestellt; die Zahlen, die sich auf reine Lösungsmittel beziehen, sind den Messungen von Gouy entnommen.

Tabelle 6.

	$\gamma_{max.}$		$\gamma_{max.}$
CH_3OH	92·0	CH_3COCH_3	91·0
CH_3OH + 0·1 norm. NH_4NO_3	91·9	CH_3COCH_3 + 0·9 norm. $LiNO_3$	90·8
CH_3OH + norm. NH_4NO_3 . .	91·7	CH_3COCH_3 + 0·5 norm. $LiCl$	89·15
CH_3OH + norm. $NaBr$ . . .	90·5	CH_3COCH_3 + norm. NH_4CNS	88·25
CH_3OH + norm. NaJ . . .	88·45	C_5H_5N	85·2
C_2H_5OH	90·7	C_5H_5N + norm. NH_4CNS . .	84·55
C_2H_5OH + 0·0054 norm. $NaCl$	90·65	C_5H_5N + 1·6 norm. NH_4J . .	81·95
C_2H_5OH + 0·2 norm. NH_4NO_3	90·5		
C_2H_5OH + norm. $LiCl$ . . .	90·0		
C_2H_5OH + norm. NaJ . . .	87·85		

Nach Tabelle 6 wächst die Aktivität der Anionen in nichtwässeriger Lösung wie folgt: $NO_3' < Cl' < Br' < SCN' < J'$. In wässerigen Lösungen ist $Cl' < NO_3'$, im übrigen hat man dieselbe Reihenfolge.

Genau wie das mit wässerigen Lösungen der Fall ist, entspricht auch hier einer Erniedrigung der Grösse $\gamma_{max.}$ eine Verschiebung des Maximums nach rechts (in das Gebiet grösserer kathodischer Polarisationen). In Tabelle 7 sind unter $\Delta\varphi_{max.}$ die Grössen dieser Verschiebungen angegeben, auf den Wert von $\varphi_{max.}$ bezogen, das dem grössten Werte von $\gamma_{max.}$ entspricht. Unter $(\Delta\varphi_{max.})_{H_2O}$ sind dieselben Werte für wässerige Lösungen entsprechender Zusammensetzung angegeben, die den Tabellen von Gouy entnommen oder aus ihnen extrapoliert sind.

Tabelle 7.

	$\varphi_{max.}$	$\Delta\varphi_{max.}$	$(\Delta\varphi_{max.})_{H_2O}$
CH_3OH + 0·1 norm. NH_4NO_3 . . .	0·95	—	—
CH_3OH + norm. NH_4NO_3	0·97	0·02	0·04
CH_3OH + norm. $NaBr$	1·11	0·16	0·14
CH_3OH + norm. NaJ	1·27	0·32	0·31
C_2H_5OH + 0·2 norm. NH_4NO_3 . . .	0·89	—	—
C_2H_5OH + norm. $LiCl$	0·98 [1]	0·09	0·02
C_2H_5OH + norm. NaJ	1·28	0·39	0·30
CH_3COCH_3 + 0·9 norm. $LiNO_3$ . .	0·83	—	—
CH_3COCH_3 + 0·5 norm. $LiCl$ . . .	1·10	0·27	—0·01
CH_3COCH_3 + norm. NH_4CNS . . .	1·13	0·30	0·17
C_5H_5N + norm. NH_4CNS	0·48	—	—
C_5H_5N + 1·6 norm. NH_4J	0·72	0·24	0·12

Das Cl'-Ion verschiebt das Maximum in Alkohol und Aceton viel stärker als in Wasser, wie man nach den Werten von $\gamma_{max.}$ auch erwarten sollte; bei den übrigen Anionen sind die Verschiebungen in alkoholischen Lösungen denen in wässerigen ungefähr gleich; in Aceton und Pyridin sind sie etwa doppelt so gross.

Um den Vergleich der Werte von $\varphi_{max.}$ in verschiedenen Lösungsmitteln auszuführen, muss man diese auf eine gemeinschaftliche Vergleichselektrode, etwa auf eine wässerige Normalkalomelelektrode, beziehen. Dazu bedarf man aber Kenntnis des Potentialsprunges an der Grenze zwischen einer wässerigen und nichtwässerigen Lösung. Dieser ist in erster Annäherung

$$\frac{RT}{2F}\ln\frac{k_K}{k_A}$$

gleich, wenn man mit k_K den Verteilungskoeffizienten des Kations zwischen Wasser und Lösungsmittel, mit k_A den des Anions bezeichnet.

[1]) 0·98 = 0·36 + 0·622; 0·622 ist die EMK der Kette Ag | 0·1 norm. $AgNO_3$ | 0·2 norm. NH_4NO_3 | norm. $LiCl$, Hg_2Cl_2 | Hg.

Nun lassen sich experimentell wohl die Verhältnisse zweier k_K- oder zweier k_A-Werte, nicht aber die Grösse des Verhältnisses $\frac{k_K}{k_A}$ bestimmen. Für den Fall der Alkohole und des Acetons zeigt aber das Experiment, dass die Stellen, die verschiedene Anionen und Kationen in der elektrochemischen Spannungsreihe einnehmen, beim Übergange vom Wasser zu diesen Lösungsmitteln nicht wechseln, die Grössen

$$\frac{RT}{F}\ln\frac{k_{K_1}}{k_{K_2}} \quad \text{und} \quad \frac{RT}{F}\ln\frac{k_{A_1}}{k_{A_2}}$$

also durchweg klein sind. Wir wollen dasselbe von der Grösse

$$\frac{RT}{2F}\ln\frac{k_K}{k_A}$$

voraussetzen, was darauf hinauskommt, anzunehmen, dass die Ursache der Veränderung der Lösungstension beim Übergange vom Wasser zu den nichtwässerigen Lösungsmitteln bei allen Ionen eine gemeinsame und der Potentialsprung an der Grenze der wässerigen Lösungen einerseits und alkoholischen und Acetonlösungen andererseits zu vernachlässigen sei. Diese Annahme auf Pyridinlösungen auszudehnen wäre unstatthaft, da in diesem Falle Messungen von EMK auf ganz abnorme Verteilungskoeffizienten bei einigen Ionen, so z. B. beim $Ag^{\cdot}$-Ion, hinweisen [1]).

Um die Umrechnung der in Tabelle 7 angegebenen $\varphi_{\text{max.}}$-Werte auf eine wässerige Normalkalomelelektrode durchzuführen, wollen wir von folgenden Werten der EMK Gebrauch machen:

Ag | 0·1 norm. $AgNO_3$ (Aceton) | 0·008 norm. $AgNO_3$ (Aceton) etwa 0·055;

Ag | 0·1 norm. $AgNO_3$ (nichtwässerige Lösung) | 0·1 norm. $AgNO_3$ (Wasser) | Ag = 0·097 für CH_3OH, 0·100 für C_2H_5OH und 0·171 für CH_3COCH_3 (nach Getman und Gibbons)[2]);

Ag | 0·1 norm. $AgNO_3$ ‖ norm. KCl, Hg_2Cl_2 | Hg = 0·458 (nach meinen Messungen).

Wir bekommen jetzt leicht die in der ersten Spalte der Tabelle 8 angeführten Zahlen; die Zahlen der zweiten Spalte beziehen sich auf wässerige Lösungen gleicher Zusammensetzung; sie sind den Tabellen von Gouy entnommen oder aus ihnen extrapoliert.

---

[1]) Diese Erörterungen mögen hier genügen; ich hoffe auf die Theorie der Potentialsprünge an der Grenze von Lösungen in verschiedenen Lösungmitteln in einem anderen Zusammenhange näher eingehen zu können. Vgl. auch die zitierte russische Arbeit.

[2]) Getman und Gibbons, Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 1648 (1914).

Tabelle 8.

	CH_3OH	H_2O		CH_3COCH_3	H_2O
0·1 norm. NH_4NO_3	0·39	0·52	0·9 norm. $LiNO_3$.	0·26	0·55
norm. NH_4NO_3 . .	0·41	0·56	0·5 norm. $LiCl$.	0·53	0·54
norm. $NaBr$ . . .	0·55	0·66	norm. NH_4CNS .	0·56	0·72
norm. NaJ . . .	0·71	0·83			

	C_2H_5OH	H_2O
0·2 norm. NH_4NO_3	0·33	0·53
norm. $LiCl$ . . .	0·42	0·55
norm. NaJ . . .	0·72	0·83

Wie aus Tabelle 8 ersichtlich ist, sind sämtliche Werte von $\varphi_{max.}$ in den nichtwässerigen Lösungen nach links verschoben; das heisst, sie entsprechen, mit den Werten in den wässerigen Lösungen verglichen, kleineren kathodischen Polarisationen[1]).

---

[1]) Die Forscher, die sich mit kapillarelektrischen Erscheinungen in nichtwässerigen Lösungsmitteln bis jetzt befasst haben, wählten meistens eine Betrachtungsweise, die der meinigen gerade entgegengesetzt ist: indem sie annahmen, dass die P. D. zwischen der Lösung und einem bis zum Maximum polarisierten Quecksilbermeniskus oder einer Tropfelektrode gleich Null ist, berechneten sie aus kapillarelektrischen Daten die P. D. zwischen wässerigen und nichtwässerigen Lösungen. Zu diesem Zwecke führte Campetti (loc. cit.) Tropfelektrodenversuche mit verschiedenen alkoholischen Lösungen, Luther (loc. cit.) Bestimmungen von $\varphi_{max.}$ in alkoholisch-wässerigen Lösungen einiger Sulfate und schliesslich Newbery (loc. cit.) Messungen nach der Methode der Nullösungen und Bestimmungen von $\varphi_{max.}$ in alkoholischen Lösungen aus. Dass dieses Verfahren völlig unstatthaft ist, sieht man am besten aus den Zahlen Luthers, die sich auf verdünnte alkoholische Lösungen beziehen. Interpoliert man z. B. aus diesen (loc. cit., S. 567) die P. D., die zwischen Wasser und einer molaren Lösung von C_2H_5OH bestehen soll, so findet man etwa 0·06 Volt, wobei die Natur des gelösten Elektrolyts ziemlich belanglos ist. Nun hat Gouy die Elektrokapillarkurve einer molaren C_2H_5OH-Lösung, die ausserdem in bezug auf Na_2SO_4 normal war, aufgenommen. Vergleicht man diese Kurve mit der Kurve einer wässerigen Lösung von Na_2SO_4, die keinen Alkohol enthält, so sieht man, dass sie in einiger Entfernung vom Maximum genau zusammenfallen; es lässt sich nicht einmal eine Verschiebung von 0·002 Volt nachweisen; von einer merklichen P. D. zwischen der rein wässerigen und alkoholisch wässerigen Lösung kann also keine Rede sein.

Berechnet man die Lage des Maximums aus den experimentellen Resultaten, die Campetti, Luther und Newbery in seiner ersten Arbeit angeben, in der Weise, wie es im Text getan ist, so kommt man zu einem Resultat, das mit Tabelle 8 vollständig übereinstimmt: das Maximum und das Potential der Tropfelektroden (siehe den zweiten

4. Der absteigende Ast.

Die absteigenden Äste der γ-φ-Kurven der Lösungen, die gleiche Kationen, aber verschiedene Anionen enthalten, fallen zusammen, wie man an den Beispielen *NaBr* und *NaJ* in CH_3OH, *LiCl* und $LiNO_3$ in CH_3COCH_3, NH_4CNS und NH_4J in C_5H_5N sieht; es gilt also hier dieselbe Regelmässigkeit, die auch auf wässerige Lösungen anwendbar ist. Vermindert man die Konzentration, so verschiebt sich der absteigende Ast nach rechts (NH_4NO_3 in CH_3OH); die Verschiebung hat so ziemlich denselben Wert, den man auch in wässerigen Lösungen beobachtet.

5. Der aufsteigende Ast.

Die Form des aufsteigenden Astes ist in nichtwässerigen wie in wässerigen Lösungen durch das Anion bedingt; aktiven Anionen entsprechen im Gebiete des aufsteigenden Astes kleinere Werte von γ. In allen untersuchten Fällen, *LiCl* in Aceton ausgenommen, war der aufsteigende Ast steiler als der absteigende. In alkoholischen Lösungen wächst die Steilheit des aufsteigenden Astes mit der Aktivität des Anions; in Aceton- und Pyridinlösungen ist dieser Zusammenhang viel weniger ausgeprägt.

6. Die zweite Ableitung.

Die Grösse $-\frac{\partial^2\gamma}{\partial\varphi^2}$ ist bekanntlich der Kapazität der Doppelschicht gleich. Da diese Grösse im Gebiete des absteigenden Astes angenähert konstant ist, so kann man für diesen Teil der Kurve $-\frac{\partial^2\gamma}{\partial\varphi^2}$ gleich $\frac{D}{4\pi\delta}$ setzen, wo D die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und δ die Dicke der Oberflächenschicht ist. Letztere variiert von Lösungsmittel

Teil dieser Arbeit) erweisen sich in nichtwässerigen Lösungsmitteln nach rechts, kleineren kathodischen Polarisationen entsprechend, verschoben. Insbesondere bekommt man auch eine sehr genaue quantitative Übereinstimmung mit den Zahlen der Tabelle 8, wenn man die Resultate von Luthers Messungen, die bis zu 50% Alkohol reichen, auf absoluten Alkohol extrapoliert. Im Gegensatze dazu stehen die Resultate der letzten Arbeit Newberys, aus der man folgern müsste, dass eine solche Verschiebung für eine gesättigte alkoholische Lösung von *NaCl* nicht existiert. Es war mir unmöglich, Newberys Resultate nachzuprüfen, da es mir nicht gelang mit dieser Lösung, deren Widerstand sehr gross ist, eine einigermassen sichere Aufnahme der Elektrokapillarkurve auszuführen. Jedenfalls erwecken die Zahlen Newberys kein Vertrauen, da er auch für wässerige Lösungen von den gewöhnlich angegebenen recht abweichende $\varphi_{max.}$-Werte findet.

zu Lösungsmittel wohl nur wenig, man müsste also eine angenäherte Proportionalität zwischen $-\frac{\partial^2 \gamma}{\partial \varphi^2}$ und D erwarten. Wie Tabelle 9 zeigt, ist das aber durchaus nicht der Fall; man muss also annehmen, dass die Dielektrizitätskonstante in der Doppelschicht eine von der gewöhnlichen Dielektrizitätskonstante völlig verschiedene Grösse ist.

Tabelle 9.

	$-\frac{\partial^2 \gamma}{\partial \varphi^2}$	D
H_2O + norm. $NaCl$	18·0 mf/qcm	81
H_2O + norm. $LiCl$	17·1 „	81
CH_3OH + norm. NH_4NO_3	12·8 „	31
C_2H_5OH + norm. $LiCl$	11·5 „	26
CH_3COCH_3 + 0·9 norm. $LiNO_3$ . .	9·6 „	21
C_5H_5N + norm. NH_4CNS	10·8 „	12

Um die Grösse $-\frac{\partial^2 \gamma}{\partial \varphi^2}$ zu berechnen, nahm ich an, dass der absteigende Ast sich durch eine Gleichung von der Form

$$\gamma = A + B\varphi - C\varphi^2$$

ausdrücken lässt und bestimmte C nach der Methode der kleinsten Quadrate.

7. Der Einfluss eines Wassergehaltes.

Aus den Messungen, deren Resultate in Tabelle 3 angeführt sind, ist ersichtlich, dass ein Gehalt von 5% Wasser eine kaum merkliche Erhöhung von γ im mittleren Teile der Kurve und eine starke Erniedrigung am kathodischen Ende hervorruft; mit 20% Wasser hat man dieselben Effekte, aber viel stärker ausgeprägt. Es wird also Wasser an einer Quecksilberoberfläche nur dann adsorbiert, wenn diese stark geladen ist, im frappanten Gegensatze zum Verhalten von organischen Substanzen in wässeriger Lösung, die gerade an einer ungeladenen Quecksilberoberfläche mit Vorliebe adsorbiert werden. Der gelöste Stoff scheint also von den elektrischen Kräften in die Doppelschicht hineingezogen zu werden, wenn seine Dielektrizitätskonstante grösser als die des Lösungsmittels ist; ist sie kleiner, so wird er von diesen umgekehrt aus der Doppelschicht herausgepresst.

Zusammenfassung.

Es wurden die Elektrokapillarkurven folgender Lösungen aufgenommen: 0·1 norm. und norm. NH_4NO_3, norm. $NaBr$, norm. NaJ in CH_3OH; 0·2 norm. NH_4NO_3; norm. $LiCl$, norm. NaJ in C_2H_5OH; norm. $LiCl$ in $C_2H_5OH + H_2O$; 0·9 norm. $LiNO_3$, 0·5 norm. $LiCl$, norm. NH_4CNS in CH_3COCH_3; norm. NH_4CNS, 1·6 norm. NaJ in C_5H_5N. Es zeigte sich dabei, dass die Aktivität der Anionen sich in diesen Lösungen in derselben Weise äussert, wie dieses in wässerigen Lösungen der Fall ist. Das Maximum in diesen Lösungen, mit wässerigen Lösungen gleicher Zusammensetzung verglichen, entspricht kleineren kathodischen Polarisationen, ist also nach links verschoben.

Moskau, August 1922.

Zur Theorie der Elektrokapillarität. II.

Von

A. Frumkin.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 9. 8. 22.)

Ein Quecksilbertropfen befinde sich im Gleichgewichte mit einer Lösung beliebiger Zusammensetzung. Die Spannung der Trennungsfläche wollen wir mit γ, das thermodynamische Potential der Quecksilberionen in der Lösung mit $\mu_{Hg_2^{\cdot\cdot}}$, die thermodynamischen Potentiale und Oberflächendichten der übrigen unabhängigen Bestandteile der Lösung entsprechend mit $\mu_1, \mu_2 \ldots$ und $\Gamma_1, \Gamma_2 \ldots$ bezeichnen. Es sei weiterhin $\Gamma_{Hg_2^{\cdot\cdot}}$ die Menge Quecksilberionen, die der Lösung zugeführt werden müssen, wenn bei einer eine Einheit betragenden Vergrösserung der Quecksilberoberfläche $\mu_{Hg_2^{\cdot\cdot}}$ konstant bleiben soll. Dann gilt nach Gibbs[1]):

$$d\gamma = -\Gamma_{Hg_2^{\cdot\cdot}} d\mu_{Hg_2^{\cdot\cdot}} - \sum \Gamma_i d\mu_i. \qquad (1)$$

Bezeichnen wir jetzt mit φ die P. D. Lösung | Quecksilber, so haben wir

$$d\varphi = -\frac{1}{2F} d\mu_{Hg_2^{\cdot\cdot}} \text{ [2])} \qquad (2)$$

und

$$d\gamma = 2\Gamma_{Hg_2^{\cdot\cdot}} F d\varphi - \sum \Gamma_i d\mu_i.$$

Nun ist $2\Gamma_{Hg_2^{\cdot\cdot}} F$ die mit einer $\Gamma_{Hg_2^{\cdot\cdot}}$ gleichen Menge Quecksilber-

---

[1]) Gibbs, Thermodynamische Studien, Gleichung (508).

[2]) Nach van Laar, Zeitschr. f. physik. Chemie **41**, 385 (1902) wäre in Gleichung (2) noch ein die Oberflächenenergie berücksichtigendes Zusatzglied einzuführen. Es ist aber leicht zu zeigen, dass Gleichung (2) auch bei Berücksichtigung der Oberflächenenergie allgemein gilt.

ionen verbundene Elektrizitätsmenge; bezeichnen wir sie mit E, so bekommen wir schliesslich

$$d\gamma = E d\varphi - \sum \Gamma_i d\mu_i. \tag{3}$$

Wir wollen jetzt einige Sonderfälle dieser allgemeinen Gleichung getrennt betrachten.

1. Die Lippmann-Helmholtzsche Differentialgleichung.

Polarisieren wir einen Quecksilbertropfen in einer Lösung, in der die Konzentration der Quecksilberionen sehr klein ist im Vergleich zu den Konzentrationen der übrigen Bestandteile, so dass man annehmen kann, dass sämtliche μ_i von φ unabhängig sind, so reduziert sich Gleichung (3) auf

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi} = E, \tag{4}$$

die bekannte Gleichung von Lippmann.

Die Exaktheit dieser rein thermodynamischen Gleichung ist von verschiedenen Seiten, insbesondere für den Fall der sogenannten „anomalen" Elektrokapillarkurven, angezweifelt worden; wir wollen sie an der Hand des vorhandenen experimentellen Materials prüfen. Eine solche Prüfung kann nach vier verschiedenen Methoden ausgeführt werden.

a) Direkte Messung der Grössen $\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi}$ und E.

Lippmann[1]) und Quincke[2]) führten vereinzelte Messungen der Grösse E aus, ohne aber die erhaltenen Werte mit den entsprechenden $\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi}$-Werten zu vergleichen. Eine Reihe solcher Messungen an verschiedenen Lösungen ist von mir ausgeführt worden. Die Bestimmung der Grösse E geschah mittels des auf Fig. 1 abgebildeten einfachen Apparates. Die Drähte $\beta\beta$ waren durch ein Galvanometer kurz geschlossen. Brachte man durch Heben des Reservoirs A das Quecksilber in der Kapillarspitze a zum Austropfen, so floss durch das Galvanometer ein Strom i. Bezeichnen wir die Zahl der aus der Kapillarspitze pro Sekunde austretenden Tropfen mit N, das Gewicht eines Tropfens mit p, die Dichte

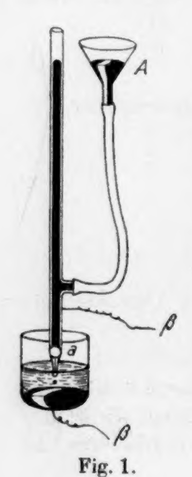


Fig. 1.

1) Lippmann, Pogg. Ann. **149**, 546 (1873).
2) Quincke, Pogg. Ann. **153**, 161 (1874).

des Quecksilbers mit d, so ist die sich pro Zeiteinheit bildende Oberfläche s

$$\pi^{\frac{1}{3}}\left(\frac{6}{d}\right)^{\frac{2}{3}} N p^{\frac{2}{3}} = 0{\cdot}851\, N p^{\frac{2}{3}}$$

gleich und

$$E = \frac{i}{s}.$$

Voraussetzung ist dabei, dass der Konzentrationsausgleich durch den Strom reversibel erfolgt, dass also die Diffusion nicht störend mitspielt. Um dieses zu verwirklichen, wurde die Leitfähigkeit der Lösungen möglichst gross (Konzentration nicht unter normal), der Abstand zwischen der Kapillarspitze a und dem unteren Quecksilbermeniskus möglichst klein und die Konzentration der Quecksilberionen in der Lösung möglichst niedrig gewählt. Unter diesen Bedingungen ergab sich in der Tat eine Proportionalität zwischen den Grössen i und s, wie sie die Theorie verlangt, wenn der Berechnung der konstante Endwert der Stromstärke, der sich je nach der Tropfgeschwindigkeit, nach einigen Minuten oder Stunden einstellte, zugrunde gelegt wurde. Die Initialwerte von i waren durchweg erheblich grösser, ich konnte aber den Grund dieser merkwürdigen Erscheinung nicht feststellen. Die Bestimmung der Grösse $\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi}$ geschah mittels eines empfindlichen Kapillarelektrometers nach Gouy[1]), dessen unpolarisierbare Quecksilberelektrode sich in der untersuchten Lösung selbst befand. Die erhaltenen Resultate sind in der Tabelle 1 wiedergegeben.

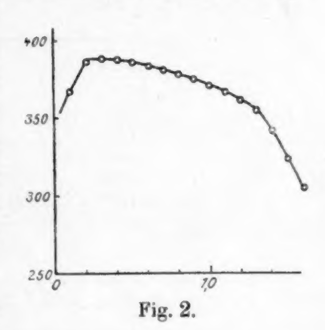


Fig. 2.

Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten E-Werten ist durchweg befriedigend, auch im Falle der KJ-Lösung, die eine „anomale“ Elektrokapillarkurve mit einem nach rechts (d. h. in der Richtung grösserer φ-Werte) verschobenen Maximum hat.

Wie Gouy[2]) zuerst gezeigt hat, kann man, wenn man der Lösung adsorbierbare organische Substanzen zusetzt, auch Elektrokapillarkurven bekommen, deren Maximum nach links verschoben ist. Eine solche Kurve (norm. $NaCl$ + Dimethyläthylkarbinol) ist in Fig. 2 angegeben. Nimmt man anstatt norm. $NaCl$ norm. KOH, so wird wegen der

[1]) Gouy, Ann. Chim. Phys. (7) **29**, 145 (1903).
[2]) Gouy, Ann. Chim. Phys. (8) **8**, 291; **9**, 75 (1906).

Tabelle 1.

2 norm. H_2SO_4 mit Hg_2SO_4 gesättigt. $t = 20°$.

N	$10^3 p$	$10^2 s$	$10^6 i$	$10^6 E$
0·472	4·61	1·11	0·44	40
1·61	4·32	3·63	1·40	39
4·87	23·1	33·6	13·2	39
20·2	13·2	96·0	37·8	39

E (beob.) $= 39 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Coul.}}{\text{cm}^2}$

φ	γ
— 0·030	276·8
— 0·020	282·5
— 0·010	287·3
0·000	291·3
0·010	295·1
0·020	298·7
0·040	305·2

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi} = \frac{295{\cdot}1 - 287{\cdot}3}{0{\cdot}020} = 390 \frac{\text{dyn.}}{\text{cm} \times \text{volts}}$$

E (ber.) $= 39 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Coul.}}{\text{cm}^2}$

norm. $NaCl$ mit Hg_2Cl_2 gesättigt. $t = 20°$.

N	$10^3 p$	$10^2 s$	$10^6 i$	$10^6 E$
0·493	4·62	1·16	0·53	46
0·793	4·43	1·82	0·80	44
1·47	4·71	3·51	1·60	46
2·27	2·78	3·80	1·78	47
2·38	4·52	5·51	2·6	47
3·12	5·53	8·30	3·9	47
1·70	30·5	14·0	6·5	47
2·70	17·2	15·3	7·2	47
2·15	94·6	38·3	20·0	52

E (beob.) $= 47 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Coul.}}{\text{cm}^2}$

φ	γ
— 0·01	344·8
0·00	350·2
0·01	354·8
0·02	358·5
0·03	361·8
0·04	364·7

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi} = \frac{354{\cdot}8 - 344{\cdot}8}{0{\cdot}020} = 500 \frac{\text{dyn.}}{\text{cm} \times \text{volts}}$$

E (ber.) $= 50 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Coul.}}{\text{cm}^2}$

Tabelle 1 (Fortsetzung).

norm. KOH gesättigt mit HgO (frisch gefällt). $t = 20^{\circ}$.

N	$10^3 p$	$10^2 s$	$10^6 i$	$10^6 E$
1·14	4·82	2·67	0·50	19
2·04	5·98	5·71	0·90	16
1·40	36·3	13·1	2·3	18
2·19	21·8	14·5	2·0	14

$$E\,(\text{beob.}) = 17 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Coul.}}{\text{cm}^2}$$

φ	γ
0·000	408·2
0·010	410·1
0·020	411·6
0·030	412·8
0·040	413·8

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi} = \frac{410{\cdot}1 - 408{\cdot}2 - {}^1/_2\,(411{\cdot}6 - 2 \cdot 410{\cdot}1 + 408{\cdot}2)}{0{\cdot}010}$$

$$= 210 \frac{\text{dyn.}}{\text{cm} \times \text{volts}}$$

$$E\,(\text{ber.}) = 21 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Coul.}}{\text{cm}^2}$$

norm. KNO_3 + 0·01 norm. KJ mit Hg_2J_2 gesättigt[1]). $t = 13^{\circ}$.

N	$10^3 p$	$10^2 s$	$10^6 i$	$10^6 E$
0·413	4·50	0·956	0·86	90
1·30	4·30	2·92	2·49	85
3·05	3·92	6·43	5·90	92
8·13	21·0	52·5	48·1	92

$$E\,(\text{beob.}) = 90 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Coul.}}{\text{cm}^2}$$

φ	γ
0·000	279·9
0·100	353·4
0·200	392·7
0·300	409·9

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi} = \frac{353{\cdot}4 - 279{\cdot}9 - {}^1/_2\,(392{\cdot}7 - 2 \cdot 353{\cdot}4 + 279{\cdot}9)}{0{\cdot}100}$$

$$= 906 \frac{\text{dyn.}}{\text{cm} \times \text{volts}}.$$

Kontrollbestimmung mit einem Ostwaldschen Kapillarelektrometer:

$$\Delta\varphi = 0{\cdot}002; \quad \Delta\gamma = 1{\cdot}64; \quad \frac{\partial \gamma}{\partial \varphi} = 820 \frac{\text{dyn.}}{\text{cm} \times \text{volts}}$$

$$E\,(\text{ber., Mittelwert}) = 86 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Coul.}}{\text{cm}^2}$$

[1]) Mit norm. KJ ist wegen des hohen Gehaltes an K_2HgJ_4 in der an Hg_2J_2 gesättigten Lösung starke Depolarisation nicht zu vermeiden. Mit einer Lösung von der angegebenen Zusammensetzung fällt diese Schwierigkeit weg, die Bestimmung der γ-Werte wird aber wegen der mit dem geringen Gehalte an aktiver Substanz zusammenhängenden schlechten Beweglichkeit des Quecksilbermeniskus etwas unexakt. Über KJ-Lösungen vgl. auch die im Original mir leider nicht zugängliche Arbeit von Polara, Chem. Zentralbl. III, 313 (1919).

extrem kleinen Löslichkeit von HgO der Nullpunkt der Kurve in das anomale Gebiet versetzt. Man bekommt eine Kurve, wie sie in Fig. 3 abgebildet ist (norm. KOH mit Äther gesättigt). Es schien mir besonders interessant, die Gültigkeit der Gleichung (4) an einer solchen Lösung zu prüfen. Die ersten Versuche scheiterten aber daran, dass das Quecksilberoxyd in der alkalischen Flüssigkeit von den organischen Substanzen reduziert wurde, was zu unkontrollierbaren Schwankungen der P. D. Lösung | Quecksilber führte. Nur mit sorgfältig gereinigtem und frisch destilliertem Äther gelang es, eine einigermassen exakte Bestimmung der Grösse E durchzuführen, aber auch in diesem Falle musste man, um konstante i-Werte zu erhalten, s möglichst gross machen, indem man das Quecksilber aus der Kapillarspitze in einem Strahle in die Lösung fliessen liess.

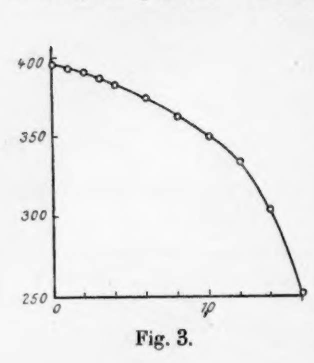


Fig. 3.

Da die einzelnen Tröpfchen bei dieser Versuchsanordnung selbstverständlich nicht gezählt werden konnten, so wurde die Tropfelektrode vor jedem Versuche kalibriert, indem man sie, unter möglichster Beibehaltung aller Versuchsbedingungen, in einer Lösung mit einem bekannten E-Werte spielen liess und aus den beobachteten i-Werten die Grösse von s berechnete. Kontrollversuche mit verschiedenen Lösungen zeigten die Brauchbarkeit dieser Methode.

norm. KOH gesättigt mit $(C_2H_5)_2O$ und HgO.

s	$10^6 i$	$10^6 E$
1·5	— 2·06	— 1·4
1·7	— 2·18	— 1·3
3·0	— 3·97	— 1·3
3·9	— 5·3	— 1·3
9·7	— 11·0	— 1·1
35	— 39	— 1·1

E(beob.) $= -1{\cdot}3 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Coul.}}{\text{qcm}}$ [1])

[1]) Gibt man also zu einer mit HgO gesättigten KOH-Lösung Äther zu, so ändert sich das Zeichen des Tropfelektrodenstromes. Die $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration bleibt aber dabei konstant, wovon man sich leicht durch eine Messung der EMK der Kette

Hg | KOH | KOH + Äther | Hg

überzeugen kann. Dieses ist ein hübsches Gegenstück zum bekannten Umschlage des Tropfelektrodenstroms, der durch einen kleinen Zusatz von KCN bewirkt wird. Im

φ	γ
0·000	395·5
0·020	395·2
0·040	394·8
0·060	394·3
0·080	393·8
0·100	393·3
0·200	390·7

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi} = \frac{395{\cdot}2 - 395{\cdot}5}{0{\cdot}020} = -15 \frac{\text{dyn.}}{\text{cm} \times \text{volts}}$$

$$E\,(\text{ber.}) = -1{\cdot}5 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Coul.}}{\text{qcm}}$$

Die endgültigen Versuchsresultate sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

	$10^6\,E$ (beob.)	$10^6\,E$ (ber.)
norm. $NaCl$ mit Hg_2Cl_2 gesättigt	47	50
norm. KOH mit HgO gesättigt	17	21
2 norm. H_2SO_4 mit Hg_2SO_4 gesättigt	39	39
norm. KNO_3 + 0·01 norm. KJ mit Hg_2J_2 gesättigt . .	90	86
norm. $KOH + (C_2H_5)_2O$ mit HgO gesättigt	— 1·3	— 15·

b) Nullösungen.

Ist die Konzentration der Quecksilberionen in einer Lösung so gewählt, dass $\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi}$ für einen unpolarisierten Quecksilbermeniskus gleich Null ist, so muss nach (4) auch die Grösse E verschwinden. Eine Vergrösserung der Quecksilberoberfläche ruft in einer solchen Lösung keine Konzentrationsveränderung hervor, diese ist also eine „Nullösung" im Sinne von Nernst und Palmaer[1]). Solche Lösungen sind von Smith und Moss[2]) untersucht worden, die in der Tat feststellen konnten, dass in Nullösungen die maximale Oberflächenspannung einer unpolarisierten Quecksilberoberfläche zukommt, auch dann, wenn die Lösung KJ und KCN enthielt, also eine „anomale" Elektrokapillar-

ersten Falle bleibt die $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration konstant, es ändert sich aber die „kapillarelektrische" Lösungstension (siehe weiter unten), im zweiten Falle wird diese nicht verändert, die Konzentration der $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ionen wird aber stark herabgedrückt.

[1]) Nernst und Palmaer, Zeitschr. f. Elektrochemie **9**, 754 (1903); Zeitschr. f. physik. Chemie **59**, 129 (1907).

[2]) Smith und Moss, Phil. Mag. (6) **15**, 478 (1908).

kurve besass. Merkwürdigerweise haben Smith und Moss aus ihren Versuchen den fast selbstverständlichen Schluss von der Allgemeingültigkeit der Gleichung (4) nicht gezogen.

c) Tropfelektroden.

Vergrössert man die Oberfläche einer isolierten Quecksilbermasse, so ist

$$\frac{\partial \varphi}{\partial s} = \frac{E}{A},$$

wo A die jeweilige Kapazität des Systems bezeichnet. Es haben also nach (4) die Grössen

$$\frac{\partial \varphi}{\partial s} \text{ und } \frac{\partial \gamma}{\partial \varphi}$$

das gleiche Zeichen und es strebt das Potential einer isolierten Quecksilbermasse bei Oberflächenvergrösserung dem Maximumwerte der Elektrokapillarkurve zu; bekanntlich hat Paschen die Bedingungen angegeben, unter deren Beibehaltung dieser Wert von der Tropfelektrode auch praktisch erreicht wird. Die Messungen von Paschen[1], G. Meyer[2] und Smith und Moss[3] haben dann auch gezeigt, dass das Potential der Tropfelektrode dem Maximum der Elektrokapillarkurve tatsächlich entspricht, und, was besonders wichtig ist, dass diese Übereinstimmung auch in dem Falle bestehen bleibt, wenn das Maximum durch kapillaraktive anorganische Elektrolyte verschoben ist. Dieses Resultat, dass nach den Messungen von Krumreich[4] auch auf alkoholisch wässerige Lösungen ausgedehnt werden kann, folgt also unmittelbar aus der Allgemeingültigkeit der Gleichung (4). Um zu zeigen, dass es unabhängig von jeder spezielleren, für den Fall der anorganischen aktiven Elektrolyte ausgebildeten Theorie gilt, habe ich diese Messungen noch auf anomale, organische Stoffe enthaltende Lösungen ausgedehnt; auch einige nicht wässerige Lösungen sind von mir untersucht worden. Die Resultate sind in Tabelle 3 angegeben, unter I die Potentiale der Ketten Hg | norm. KCl, Hg_2Cl_2 | Lösung | Tropfelektrode, unter II die Werte von $\varphi_{max.}$, ebenfalls gegen eine norm.-Kalomelelektrode gemessen.

---

[1]) Paschen, Wied. Ann. **43**, 585 (1891).
[2]) G. Meyer, Wied. Ann. **56**, 680 (1895).
[3]) Smith und Moss, loc. cit.
[4]) Krumreich, Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 622 (1913).

Tabelle 3.

	I	II
norm. Na_2SO_4 mit Paraldehyd gesättigt	0·065	0·050
norm. $NaCl$ mit Paraldehyd gesättigt	0·216	0·225
norm. $NaCl$ mit Äthylacetat gesättigt	0·259	0·257
norm. $NaCl$ mit Isoamylalkohol gesättigt	0·315	0·307
0·76 norm. $N(C_2H_5)_4Cl$	0·395	0·426
0.25 norm. HCl mit Metachloranilin gesättigt	0·582	0·612
norm. $NaCl$ + Pyrogallol (M)	0·770	0·809
0·5 norm. KCN + Pyrogallol (M)	0·889	0·900

Äthylalkoholische Lösungen (gegen die Elektrode Ag | 0·01 norm. $AgNO_3$ in C_2H_5OH gemessen):

	Tropfelektrode	Maximumwert
0·2 norm. NH_4NO_3 . . .	0·809	0·85
norm. $LiCl$	0·911	0·95
norm. NaJ	1·201	1·24

d) Polarisationskapazität der Quecksilberoberfläche.

Diese ist nach Gleichung (4) bekanntlich $-\frac{\partial^2\gamma}{\partial\varphi^2}$ gleich, ihre experimentelle Bestimmung gibt also die Möglichkeit Gleichung (4) zu prüfen. Messungen der Grösse $-\frac{\partial^2\gamma}{\partial\varphi^2}$ sind insbesondere von Krüger[1]) ausgeführt worden, welcher für Potentiale, die dem absteigenden Aste der Elektrokapillarkurve entsprechen, in seiner ersten Arbeit um 7—10 mf. pro qcm liegende $-\frac{\partial^2\gamma}{\partial\varphi^2}$-Werte, in einer späteren aber einen 13 mf. pro qcm gleichen Wert angibt. Weiterhin berechnet Krüger nach der Methode der kleinsten Quadrate den Wert von $-\frac{\partial^2\gamma}{\partial\varphi^2}$ aus der Elektrokapillarkurve, indem er annimmt, diese sei eine exakte Parabel und kommt zu der Zahl 27 mf./qcm, die sich im Widerspruche mit den Beobachtungsresultaten befindet. Krügers Schlussweise ist aber unstatthaft, denn die Grösse $-\frac{\partial^2\gamma}{\partial\varphi^2}$ hat längs der Elektrokapillarkurve,

[1]) Krüger, Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 1 (1903); Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 620 (1913).

wie Gouy[1]) gezeigt hat, einen starken Gang; für den absteigenden Ast bekommt Gouy Werte, die um 17—18 mf./qcm liegen. Ich konnte Gouys Resultate nur bestätigen, indem ich bei möglichst genauen Messungen an Lösungen von norm. $NaCl$, norm. $LiCl$ und norm. $MgSO_4$ für φ-Werte, die zwischen 0·9 und 1·6 Volt (gegen Hg | norm. KCl, Hg_2Cl_2) lagen, $-\frac{\partial^2\gamma}{\partial\varphi^2}$-Werte, die um 17 mf./qcm schwankten, fand. Berechnet man übrigens die Grösse $-\frac{\partial^2\gamma}{\partial\varphi^2}$ aus den Zahlen von Krüger und Krumreich von Punkt zu Punkt, so findet man einen ähnlichen Gang, wie ihn Gouy beobachtet hat, und für den absteigenden Ast Werte von etwa 19 mf./qcm. Die Diskrepanz zwischen den beobachteten und berechneten Werten der Polarisationskapazität ist also nicht gross und wohl auf die Unsicherheit der beobachteten Werte zurückführbar.

Wir wollen jetzt auf die Bedeutung der Grösse E etwas näher eingehen. Die Menge Quecksilbersalz, die aus der Lösung bei Oberflächenvergrösserung verschwindet, ist der Menge gleich, die zur Ladung der neugebildeten Oberfläche dient, vergrössert um die Menge, die an dieser einfach adsorbiert wird. Bezeichnet man also die Dichte der Ladung der Quecksilberoberfläche mit ε, die adsorbierte Menge Quecksilbersalz in Grammolen pro qcm mit α, so ist

$$E = \varepsilon + 2\,\alpha F. \tag{5}$$

Krüger[2]) hat versucht durch den Einfluss des Gliedes $2\alpha F$ die Anomalien der Elektrokapillarkurven zu erklären. Krügers Theorie stösst aber bei rechnerischer Durchführung auf unüberwindliche Schwierigkeiten. So ist z. B. bei einer Polarisation von 0·53 Volt (gegen Hg | norm. KCl, Hg_2Cl_2) die Oberflächenspannung von Quecksilber in 0·1 norm. KJ verglichen mit Quecksilber in 0·1 norm. KNO_3 um 5·4 % erniedrigt. Wie eine einfache Rechnung zeigt, ist aber bei dieser Polarisation die Konzentration von HgJ_2 in der 0·1 norm. KJ-Lösung etwa $3\cdot10^{-12}$ normal. Es erscheint somit wohl unmöglich, durch die Adsorption von HgJ_2 die Erniedrigung der Oberflächenspannung zu erklären. Allgemein muss man folgendes bemerken. Um Depolarisation zu vermeiden, füllen wir das Kapillarelektrometer nur mit solchen Lösungen, deren Quecksilbergehalt 10^{-2} norm. sicherlich nicht übersteigt. Bei einer kathodischen Polarisation von nur 0·10 wird dieser Gehalt also unter 10^{-5} norm. herabgedrückt und unter diesen Um-

[1]) Gouy, Ann. Chim. Phys. (7) 29, 230 (1903).
[2]) Krüger, Nachr. d. Ges. d. Wiss., Göttingen 1904, S. 33.

ständen können wir den Einfluss des Gliedes $2\alpha F$ einfach vernachlässigen und Gleichung (4) in der Helmholtzschen Form schreiben[1]):

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi} = \varepsilon. \tag{6}$$

Wie Gouy[2]) gezeigt hat, genügt Gleichung (6) auch vollkommen zur Deutung der in verschiedenen Lösungen beobachteten Elektrokapillarkurven. Darauf soll aber hier nicht näher eingegangen werden.

2. Adsorptionserscheinungen.

Wir wollen jetzt auf die allgemeine Gleichung (3) zurückkommen

$$d\gamma = \varepsilon d\varphi - \sum \Gamma_i d\mu_i,$$

indem wir zunächst annehmen, die Lösung enthalte ausser Quecksilberionen nur noch einen Elektrolyt von der Konzentration c; die Wertigkeit des Anions A wollen wir mit n_A, die des Kations K mit n_K bezeichnen. Dann haben wir nach (3):

$$d\gamma = \varepsilon d\varphi - \Gamma_A d\mu_A - \Gamma_K d\mu_K = \varepsilon d\varphi - RT(\Gamma_A + \Gamma_K)\, d\log c$$

und da

$$\varepsilon = (n_A \Gamma_A - n_K \Gamma_K)F$$

ist, so bekommen wir

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \lg c}\right)_\gamma = -\frac{\partial \gamma}{\partial \lg c} \cdot \frac{\partial \gamma}{\partial \varphi} = \frac{RT}{F} \frac{\Gamma_A + \Gamma_K}{n_A \Gamma_A - n_K \Gamma_K}. \tag{7}$$

Verschwindet Γ_A im Vergleiche mit Γ_K (absteigender Ast), so ist dementsprechend

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \lg c}\right)_\gamma = -\frac{RT}{n_K F}$$

und integriert

$$\varphi_2 - \varphi_1 = -\frac{RT}{n_K F} \lg \frac{c_2}{c_1}$$

(φ_2 und φ_1 sind zwei φ-Werte, die bei den verschiedenen Konzentrationen c_2 und c_1 einem gleichen γ-Werte entsprechen). Verschwindet dagegen die Grösse Γ_K (aufsteigender Ast, inaktive Anionen), so ist

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \lg c}\right)_\gamma = \frac{RT}{n_A F} \text{ und } \varphi_2 - \varphi_1 = \frac{RT}{n_A F} \lg \frac{c_2}{c_1}.$$

Auch der Fall der kapillaraktiven Ionen lässt sich leicht erledigen.

Es sind dieses die Gesetze, nach denen die Elektrokapillarkurven bei Änderung der Konzentration ihre Lage ändern, wie sie zuerst von

[1]) Bei Amalgamen können die Verhältnisse allerdings ganz anders liegen. Siehe Frumkin, Phil. Mag. **40**, 371 (1920).

[2]) Gouy, Ann. Phys. (9) **7**, 129 (1917).

Gouy[1]) und etwas später unabhängig von mir[2]) angegeben und experimentell bestätigt worden sind.

Für die Adsorption eines Nichtelektrolyten bekommt man aus Gleichung (3) die Gibbssche Adsorptionsgleichung in ihrer bekannten Form; ich möchte hier aber gleich bemerken, dass die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Konzentration in diesem Falle sich von der an der Grenzfläche Flüssigkeit | Gas beobachteten etwas unterscheidet. Ich hoffe, bald Gelegenheit zu haben, auf diesen Umstand näher einzugehen.

Wir wollen an Hand der Gleichung (3) noch den Fall eines im Quecksilber gelösten Metalls *Me* behandeln. Die in Betracht kommenden Glieder sind

$$d\gamma = \varepsilon d\varphi - \Gamma_{Me} d\mu_{Me} \text{ usw.},$$

wo μ_{Me} sich auf das im Quecksilber gelöste Metall bezieht. Folgende Sonderfälle sind zu unterscheiden:

a) Polarisation eines Amalgams konstanter Zusammensetzung.

Dann ist $d\mu_{Me} = 0$ und

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi} = \varepsilon,$$

die Gleichung der Elektrokapillarkurve hat also dieselbe Form wie für reines Quecksilber.

b) Auflösung eines Metalls in Quecksilber bei konstanter Polarisation.

Dann ist $d\varphi = 0$ und

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_{Me}} = \Gamma_{Me}.$$

Nun zeigen die Messungen von Gouy[3]) und Christiansen[4]) dass verdünnte Amalgame von *Bi*, *Pb*, *Cd*, *Sn* und *Zn* bei gleichen φ-Werten dieselbe Oberflächenspannung haben wie reines Quecksilber; die Grösse Γ_{Me} ist also in diesen Fällen praktisch gleich Null zu setzen.

---

[1]) Gouy, loc. cit.

[2]) Gouys Arbeit erschien im April 1917; eine vorläufige Mitteilung über meine Arbeit wurde von mir den 27. April 1917 in der Russ. chem. Ges. gemacht (Journ. Russ. chem. Ges. **48**, 1959). Siehe auch Phil. Mag. **40**, S. 376—383.

[3]) Gouy, Ann. phys. (9) **6**, 25 (1916).

[4]) Christiansen, Drud. Ann. **16**, 382 (1902).

c) **Amalgambildung durch Polarisation.**

In diesem Falle haben wir

$$d\mu_{Me} = n_{Me} F d\varphi$$

und dementsprechend

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi} = \varepsilon - n_{Me} F \Gamma_{Me}. \tag{8}$$

Bekanntlich hat G. Meyer[1]) versucht, das Zustandekommen des absteigenden Astes durch Amalgambildung zu erklären. Das Glied $a_{Me} F \Gamma_{Me}$ würde dem Einflusse einer solchen Rechnung tragen; nach dem unter b) über die Grösse Γ_{Me} gesagten, ist es aber zu vernachlässigen.

3. Das Maximum.

Ein Quecksilbertropfen befinde sich in einer Lösung, in welcher Oberflächenvergrösserung ohne Ionenaustausch erfolgt, die Grösse ε sei also gleich Null. Die Bestimmung der Lage der Maxima und die Tropfelektrodenversuche zeigen, dass die P. D. Lösung | Quecksilber in diesem Falle je nach der Zusammensetzung der Lösung eine recht verschiedene ist (siehe z. B. Tabelle 3), im allgemeinen also nicht gleich Null sein kann. Diese P. D. ist eine reine Adsorptionspotentialdifferenz, da auf der Metalloberfläche sich in diesem Falle keine freien Ladungen befinden, beide Belegungen der Doppelschicht also in der Flüssigkeit liegen. Bei Polarisationen, die anderen Punkten der Elektrokapillarkurve entsprechen, addiert sich die Adsorptions P. D. mit der von den Ladungen der Metalloberfläche herrührenden; die Grösse der gesamten P. D. ist in jedem Falle selbstverständlich nur durch den $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ionengehalt der Lösung bestimmt. Die beobachteten Adsorptions P.D. können sowohl von kapillaraktiven Ionen (KJ-Lösung), wie von kapillaraktiven Molekülen [Na_2SO_4 + Paraldehyd][2]) herrühren.

---

[1]) G. Meyer, Wied. Ann. **45**, 508 (1892); **53**, 345 (1894); **56**, 680 (1895); **67**, 433 (1899); Zeitschr. f. physik. Chemie **70**, 315 (1910); Physik. Zeitschr. **12**, 975 (1911).

[2]) Man könnte denken, dass auch im zweiten Falle die Adsorptions-P. D. durch adsorbierte Ionen bedingt ist, die durch die Anwesenheit der organischen Substanz aktiv geworden sind. Um dieses zu prüfen, habe ich eine Reihe von Messungen ausgeführt an Lösungen, die in Bezug auf die aktive organische Substanz (Äther, Isoamylalkohol, Dimethyläthylkarbinol, Paraldehyd, Anilin) gesättigt waren, aber wechselnde Mengen (0·01 norm. — norm.) Na_2SO_4 enthielten. Es zeigte sich, dass unter diesen Umständen die Depression und die Verschiebung des Maximums von der Konzentration des Elektolyts unabhängig waren, die Oberflächenschicht enthielt im Maximum also nur Moleküle der organischen Substanz, nicht aber adsorbierte Ionen. Die Entstehung des Adsorptionspotentialsprunges lässt sich in diesem Falle am einfachsten wohl so deuten, dass man

Man muss nun die Frage aufstellen, ob die Moleküle des Lösungsmittels nicht schon selbst eine Quelle für die Existenz einer Doppelschicht sind. Trifft dies zu, so ist die P. D. Lösung | Quecksilber auch in dem Falle von Null verschieden, wenn die Oberflächenschicht weder adsorbierte Ionen, noch fremde Moleküle enthält, wenn wir also ein „ideales“ kapillarelektrisches Maximum vor uns haben. Die Frage kann nur beantwortet werden, wenn man die Lage eines solchen „idealen“ Maximums in verschiedenen Lösungsmitteln, auf eine gleiche Elektrode bezogen, vergleicht. Für wässerige Lösungen zeigen die zahlreichen Messungen von Gouy, dass das Maximum in den Lösungen, in welchen der Wert von $\gamma_{max.}$ sich von dem für reines Wasser geltenden nicht unterscheidet (Lösungen von Sulfaten, Arsenaten, Oxalaten, verdünnte Lösungen von Chloriden und Nitraten usw.) bei Polarisationen liegt, die, gegen Hg | norm. KCl, Hg_2Cl_2 gemessen, zwischen 0·48 und 0·52 schwanken. Der „ideale“ Wert von $\varphi_{max.}$ beträgt also für Wasser 0·50 mit einer Genauigkeit von etwa 0·02. Um die entsprechenden Werte für andere Lösungsmittel zu finden, wollen wir auf die im ersten Teile dieser Arbeit angeführten Messungen zurückgreifen, von den sich auf möglichst inaktive Lösungen beziehenden $\varphi_{max.}$-Werten Gebrauch machend:

0·1 norm. NH_4NO_3 in $CH_3OH = 0{\cdot}39$ (in $H_2O = 0{\cdot}52$);
0·2 norm. NH_4NO_3 in $C_2H_5OH = 0{\cdot}33$ (in $H_2O = 0{\cdot}53$);
0·9 norm. $LiNO_3$ in $CH_3COCH_3 = 0{\cdot}26$ (in $H_2O = 0{\cdot}55$).

Da der „ideale“ $\varphi_{max.}$-Wert in Wasser gleich 0·50 ist, und die Verschiebung des Maximums in den alkoholischen Lösungen ungefähr eben so gross wie in den wässerigen ist, in den Acetonlösungen aber etwa den doppelten Betrag hat, so bekommen wir folgende „ideale“ Werte von $\varphi_{max.}$: CH_3OH — 0·37; C_2H_5OH — 0·30; CH_3COCH_3 — 0·17. Diese sind also unter sich und von dem entsprechenden Wert für Wasser merklich verschieden; die P. D. Lösung | Quecksilber verschwindet dem-

mit Langmuir und Harkins annimmt, die adsorbierten Moleküle seien Dipole, die sich unter dem Einflusse der Oberflächenkräfte orientieren. In diesem Zusammenhange sei noch folgendes bemerkt. Nach Krügers Theorie hängt die kapillarelektrische Aktivität der anorganischen Elektrolyte mit der Fähigkeit zusammen, Komplexsalze mit Quecksilber in wässeriger Lösung zu geben. Ich prüfte in dieser Richtung eine Reihe aktiver organischer Substanzen: Isoamylalkohol, Dimethyläthylkarbinol, Äther, Äthylacetat, Pyrogallol, Paraldehyd, Anilin, indem ich zu einer mit Hg_2Cl_2 gesättigten, aber kein überschüssiges Hg_2Cl_2 enthaltenden KCl-Lösung die organische Substanz zufügte und die Veränderung der P. D. Lösung | Quecksilber bestimmte. Das Resultat war, Anilin ausgenommen, ein durchweg negatives. Siehe auch Freundlich, Kolloidzeitschr. **28**, 250—253 (1921).

entsprechend auch dann nicht, wenn das Maximum ein „ideales" ist, es bleibt vielmehr zwischen Quecksilber und Lösung immer eine P. D. bestehen, die nur durch die Anwesenheit der Moleküle des Lösungsmittels in der Oberflächenschicht bedingt ist, und die man wohl Kontaktpotentialdifferenz nennen muss. Wir können also sagen, dass Quecksilber in Berührung mit Wasser sich um $0{\cdot}50 - 0{\cdot}17 = 0{\cdot}33$ negativer lädt, als in Berührung mit Aceton, indem wir von einer solchen „Berührung" sprechen, die weder mit einem Ionenaustausch, noch mit einer Adsorption irgendwelcher gelöster aktiver Stoffe verbunden ist. Eine solche Berührung wird durch eine in einer Lösung eines inaktiven Elektrolyts spielende Tropfelektrode angenähert realisiert.

Die Resultate der Erforschung der kapillarelektrischen Erscheinungen zwingen uns, die allgemein angenommene Vorstellung von der Lösungstension zu modifizieren. Mit dem Namen Lösungstension bezeichnet man nämlich zwei gänzlich verschiedene Grössen:

1. Den osmotischen Druck, der einer Quecksilberionenkonzentration entspricht, die zu dem Nullwert der P. D. Lösung | Quecksilber gehört. Diese, für verdünnte Lösungen konstante Grösse, deren absoluter Wert zur Zeit nicht bestimmbar ist, wollen wir thermodynamische Lösungstension nennen. Da Quecksilber in Äthylalkohol um etwa 0·1 edler ist als in Wasser, so ist die thermodynamische Lösungstension des Quecksilbers im Äthylalkohol etwa $10^{\frac{0.1}{0.029}} = 3000$ mal k l e i n e r als in Wasser.

2. Den osmotischen Druck, der einer Quecksilberionenkonzentration entspricht, die zu einem Nullwert von ε gehört. Diese, experimentell leicht bestimmbare, nur in Abwesenheit von kapillaraktiven Stoffen konstante Grösse, wollen wir kapillarelektrische Lösungstension nennen. Da das „ideale" Maximum in Äthylalkohol etwa um 0·2 Volt, das Normalpotential des Quecksilbers aber nur um etwa 0·1 Volt nach links im Vergleiche mit Wasser verschoben sind, so ist die kapillarelektrische Lösungstension des Quecksilbers in Äthylalkohol $10^{\frac{0.2 - 0.1}{0.029}}$ $= 3000$ mal g r ö s s e r als in Wasser.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt:

1. Dass das gesamte Gebiet der kapillarelektrischen Erscheinungen durch folgende Differentialgleichung beherrscht wird:

$$d\gamma = \varepsilon\, d\varphi - \sum \Gamma_i\, d\mu_i.$$

2. Dass die Lippmann-Helmholtzsche Differentialgleichung für Lösungen mit normalen, sowie für solche mit anomalen Elektrokapillarkurven gilt.

3. Dass das Potential einer Tropfelektrode immer mit dem Maximumwert der entsprechenden Elektrokapillarkurve zusammenfällt.

4. Dass zwischen Quecksilber einerseits und Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton andererseits auch dann eine P. D. bestehen bleibt, wenn die Oberflächenschicht weder Ionen, noch adsorbierte Moleküle eines gelösten Stoffes enthält.

5. Dass man zwischen thermodynamischer und kapillarelektrischer Lösungstension zu unterscheiden hat.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit ist in den Jahren 1916—1918 im Laboratorium für physikalische Chemie der Universität Odessa ausgeführt worden.

Moskau, August 1922.

Die Lichtabsorption des Chlors.

Von

H. v. Halban und K. Siedentopf.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 31. 7. 22.)

Es wurde schon wiederholt versucht, das Absorptionsspektrum des Chlors aufzunehmen. Miss Laird[1]) hat mit einem Gitterspektrographen von grossem Auflösungsvermögen den Teil des Spektrums untersucht, der sich in Linien auflösen lässt. Sie findet, dass dieses zwischen 480 und 535 $\mu\mu$ der Fall ist. In diesem Bereich wurde die Lage der einzelnen Linien und ihre ungefähre relative Intensität photographisch ermittelt. Sie fasst ihre Resultate dahin zusammen, dass „das Absorptionsspektrum des Chlors bei gewöhnlicher Temperatur aus einer breiten Bande totaler Absorption im Violett, Linienabsorption im Blau, Grün und Gelb und Durchlässigkeit im Rot bestehe“.

Coehn und Stuckardt[2]) haben das Absorptionsspektrum im Ultraviolett nach der Methode von Baly aufgenommen. Le Blanc, Kangro und Andrich[3]) haben im Bereich von 278—400 $\mu\mu$ Aufnahmen nach der Methode von Henri gemacht, allerdings mit dem Eisenbogen, dessen Inkonstanz für diese Methode zu gross ist.

Noddack[4]) hat die Lichtabsorption von in Tetrachlorkohlenstoff gelöstem Chlor im Blau und Violett mit einem Spektrophotometer gemessen und Göhring[5]) teilte die Resultate einiger vorläufiger Messungen

---

1) Astroph. Journ. **14**, 85 (1901).

2) Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, 734 (1916).

3) Zeitschr. f. Elektrochemie **25**, 229 (1918).

4) Zeitschr. f. Elektrochemie **25**, 229 (1918).

5) Zeitschr. f. Elektrochemie **27**, 511 (1921).

mit, die am gasförmigen Chlor zwischen 459 und 500 $\mu\mu$ mittels Spektrophotometer ausgeführt worden waren. Kürzlich haben Baly und Barker[1]) Messungen im Ultraviolett nach einer nicht näher beschriebenen Methode vorgenommen. Sie teilen jedoch nur die Lage des Maximums und den Wert des Extinktionskoeffizienten für die betreffende Wellenlänge mit.

Auf die Ergebnisse einer soeben erschienenen Untersuchung von Trautz und Stäckel[2]) kommen wir im folgenden noch zurück.

Wir sind also von einer genauen Kenntnis des Absorptionsspektrums des Chlors noch weit entfernt. Dass eine solche einem Bedürfnis entspricht, geht schon aus der Tatsache hervor, dass man sich immer wieder darum bemüht hat. Es sind vor allem photochemische Probleme, die ein solches Interesse begründen. Man war bei der Frage nach der Lichtausbeute bei photochemischen Reaktionen, an denen Chlor beteiligt ist, bisher auf mehr oder weniger grobe Schätzungen angewiesen. Die Erforschung der Absorptionsspektren der elementaren Gase erscheint aber auch deshalb erwünscht, weil bei ihnen wohl am ehesten eine theoretische Deutung der einzelnen Banden versucht werden könnte. Bisher ist nur für das Ozon und auch hier nur im Ultraviolett die Lichtabsorption über einen grösseren Spektralbereich quantitativ ermittelt.

Wir haben die quantitativen Messungen der Lichtabsorption des Chlors in einem möglichst weiten Spektralbereich in Angriff genommen, sowohl aus den angeführten Gründen als auch um ein Beispiel für die Anwendung der von uns ausgearbeiteten photoelektrischen Methode[3]) zu geben.

Versuchsanordnung.

Die zu den vorliegenden Messungen benutzte Anordnung ist im wesentlichen die in unserer früheren Abhandlung beschriebene[4]). Die Apparatur war so abgeändert, dass die Photozelle 1 (siehe Fig. 1 dortselbst) in der Richtung des direkten Lichtstrahles verschoben und mit Schichtdicken bis zu 1 m gearbeitet werden konnte. Dabei traten an Stelle des Kästchens K zwei Schienen, die einen reproduzierbaren Einsatz des Messgefässes gewährleisteten. Bei den grossen Schichtdicken entstanden Schwierigkeiten, da es mit den uns zur Verfügung

[1]) Journ. Chem. Soc. **119**, 653 (1921).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **122**, 81 (1922).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **100**, 208 (1922).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **100**, 208 (1922).

stehenden Mitteln nicht möglich war, einen sehr erheblichen Lichtverlust zu vermeiden.

Lichtquellen: Als Lichtquelle diente für die *Hg*-Linie eine 220 Volt-Quarzquecksilberdampflampe von Heräus; ausserdem wurden im Sichtbaren einige Messungen mit den Zink- und Cadmiumlinien einer Amalganlampe derselben Firma ausgeführt. Diese Linien zeigten viel grössere und heftigere Schwankungen der Intensität als die *Hg*-Linien. Die Amalganlampe trübte sich nach kurzer Brenndauer — vielleicht infolge Überbelastung, so dass die Versuche mit ihr abgebrochen werden mussten. Ferner wurden für einzelne Messungen eine hoch belastete Glühlampe mit Quarzfenster nach Gehlhoff[1]) benutzt, die mit 13 Ampère und 7—8 Volt brannte.

Monochromator: Der Monochromator war das in den früheren Abhandlungen beschriebene Instrument mit auswechselbarer Quarzflusspat- und Glasoptik konstanter Ablenkung; die Dispersion ist eine derartige, dass das Licht der *Hg*-, *Zn*- und *Cd*-Linien bei der benutzten Spaltbreite von 1·5 mm als für den vorliegenden Zweck genügend rein angesehen werden konnte. Es wurde von 405 $\mu\mu$ abwärts die Quarz-, oberhalb 405 $\mu\mu$ die Glasoptik verwendet (siehe auch unten S. 86).

Sektor: Der rotierende Sektor war ebenfalls der alte, von 0—50 % Lichtdurchlass verstellbar. Diesmal wurden jedoch auch Messungen bei grösserem Lichtdurchlass als 50 % gemacht, in der Weise, dass das zu messende Objekt anstatt mit stehendem offenen, mit rotierendem zu 50 % geöffnetem Sektor auskompensiert und die für die Absorption gefundene Kompensationsstellung des Sektors mit 2 multipliziert wurde; dabei arbeitete man allerdings von vornherein mit einem Lichtverlust von 50 %.

Graukeil: Der Graukeil war ein neuer, bedeutend hellerer als der letzte und zeichnete sich durch einen ausserordentlich gleichmässigen Anstieg aus. Der Wert von $\varDelta$ schwankte bei einer Wellenlänge nur innerhalb 0·5 %[2]).

Es hatte sich herausgestellt, dass die einer bestimmten Keilstellung entsprechende Lichtschwächung schwankt, also der Wert von $\varDelta$ nicht ganz konstant ist, weil das Lichtbündel gegen den Keil durch das Zünden der Lampe, Auswechseln der Optik usw. infolge der noch

---

[1]) Zeitschr. f. techn. Physik **1**, 10, 225 (1920).

[2]) Herrn Professor Goldberg, der so liebenswürdig war, diesen Keil für uns herstellen zu lassen, sei auch hier unser Dank ausgesprochen.

nicht stabilen Montierung ein wenig verschoben wurde. Deshalb wurden die Messungen mit dem Keil in der Weise ausgeführt, dass nur Differenzen, und zwar unmittelbar hintereinander gemessen wurden, so dass also während der Messungsdauer selber die oben erwähnten Schwankungen keine Rolle spielen.

Die Trogkorrekturen wurden wie früher immer mit dem Keil gemessen, in Fällen sehr kleiner Absorption wurde so gearbeitet, dass das gasgefüllte Rohr mit dem Keil gemessen, sofort entleert und dann wieder mit dem Keil gemessen wurde, somit keine Trogkorrektur notwendig war.

Zellen. Für das Ultraviolett wären nach den vorliegenden Literaturangaben zwei Natriumzellen am geeignetsten gewesen. Da es uns jedoch bis heute nicht möglich war, eine zweite genügend empfindliche Natriumzelle zu erhalten, arbeiteten wir im Ultraviolett, wie schon früher mit einer Kalium- und einer Natriumzelle. Für den sichtbaren Teil des Spektrums kamen zwei Kaliumzellen zur Verwendung, im Rot wurde ebenfalls mit zwei Kaliumzellen gearbeitet, nachdem mit Rubidiumzellen, die für dieses Gebiet besonders geeignet sein sollten, weniger gute Resultate zu erhalten waren. Es zeigte sich auch hier, dass die meisten Kaliumzellen infolge ihrer grossen absoluten Empfindlichkeit im ganzen Spektrum am verwendbarsten sind[1]).

Dabei war es einerseits wegen der oben erwähnten ungünstigen Lichtverhältnisse bei den hier notwendigen Schichtdicken, andererseits wegen der im Rot schon sehr geringen Empfindlichkeit der Zellen, sowie der relativ geringen Energie dieser Linien notwendig, mit besonderen Kunstgriffen zu arbeiten. Man erhielt nur dann genügende Photoströme, wenn man die Zellen durch mehrere Stunden im Dunkeln ohne Belastung, sich also „erholen“[2]) liess und im Moment der Messung die höchstmögliche Hilfsspannung anlegte, also dicht unter der Glimmentladung arbeitete.

Absorptionsgefässe. Als Messgefässe standen anfangs zwei von ungefähr 2 und 5 cm Schichtdicke zur Verfügung. Es waren dies Glasrohre von einer lichten Weite von etwa 2 cm; sie waren an beiden Enden planparallel geschliffen und an beiden Seiten war je ein Rohr mit Glashahn angeschmolzen. Ihre Weite war durch die zur Verfügung stehenden Quarzplatten beschränkt, die kreisförmig waren und einen Durchmesser von ungefähr 2·5 cm hatten.

---

[1]) Vgl. H. Geitel, Handb. d. Biol. Med. II, **1**, 1, 37 (1921).

[2]) Vgl. H. Rosenberg, Zeitschr. f. Physik **7**, 1, 18 (1921).

Die Quarzplatten waren mit einer Mischung von einem Teil weissen Wachs und einem Teil Kolophonium aufgekittet. Dieser Kitt[1] bewährte sich vorzüglich, weniger hingegen das nach den Angaben von Wourtzel[2] hergestellte Hahnfett. Die Konsistenz des Fettes liess zu wünschen übrig, verschiedene Abänderungen der Mengenverhältnisse führten zu keinem Erfolg. Das Fett wurde entweder zu dünn oder es wurde körnig spröde, so dass es nicht dicht hielt, besonders dann, wenn mit Unterdruck gearbeitet wurde. Ausserdem hatte es noch weitere Nachteile: Erstens liess sich bei der später beschriebenen Titrationsmethode eine Verunreinigung der Messgefässe nicht vermeiden, die nur sehr schwer zu entfernen war, und zweitens trat beim Durchschütteln einer kleinen Fettmenge mit Kaliumjodidlösung auf Zusatz von Stärkelösung eine schwache Blaufärbung ein, die allerdings durch wenige Tropfen Natriumthiosulfatlösung wieder verschwand, aber doch die Bestimmung der Chlorkonzentration beeinflusst hätte. Schliesslich blieb während der Versuchsdauer die Absorption eines einmal gefüllten Rohres nicht konstant, was ausser auf der oben erwähnten Undichtigkeit auch auf einem Verbrauch des Chlors durch das Fett beruhen konnte.

Es wurden nun des weiteren Versuche mit Kahlbaumschem Vakuumhahnfett angestellt. Seine Abdichtungsfähigkeit war sehr gut und bei nicht zu grosser Versuchsdauer ergaben wiederholte Füllungen auch genügend übereinstimmende Werte — solange bei Atmosphärendruck gearbeitet wurde.

Bei Unterdruckmessungen hingegen ergaben sich schwankende Resultate, was wohl so zu erklären ist, dass der Prozentsatz des durch das Fett verbrauchten Chlores bei Atmosphärendruck ohne wesentlichen Einfluss auf das Resultat war, bei Unterdruck dagegen die durch die Apparatur gegebene Fehlergrenze überschritt.

Auf die Wiedergabe der Resultate der zahlreichen Versuche mit diesen Rohren kann an dieser Stelle verzichtet werden.

Um die Genauigkeit, deren unsere Messmethode an sich fähig ist, nach Möglichkeit ausnutzen zu können, blieb somit nichts übrig als auf die Bequemlichkeit der Hähne zu verzichten und alles abzuschmelzen.

Es hatte sich bei den obigen Versuchen gezeigt, dass für das Ultraviolett Schichtdicken von 1 bis mindestens 15 cm nötig sind, und zwar in 4—5 Abstufungen. Wir fertigten deshalb ein Messgefäss an

---

[1]) Vgl. F. Pregl, Die quant. organ. Mikroanalyse.

[2]) Journ. de Chem. phys. **11**, 31 (1903).

(vgl. Fig. 1), bei dem 5 Absorptionsrohre mit Schichtdicken von etwa 15, 10, 5, 2 und 1 cm durch Querstücke miteinander verbunden waren.

Die Parallelität der Schliffläche der einzelnen Rohre wurde mit einer Präzisionswasserwage nachgeprüft, die Schichtdicken des 15, 10 und 5 cm Gefässes mittels einer Schieblehre auf 0·1 mm, die des 2 und 1 cm Gefässes mit einer Mikrometerschraublehre auf 0·01 mm genau gemessen.

Die Quarzplatten, deren Dicken ebenfalls auf 0·01 mm genau bestimmt waren, wurden auf folgende Weise aufgeklebt. Von dem oben erwähnten Kitt wurden mittels eines erhitzten Glasstabes geringe Mengen auf den Glasschliff des Rohres gebracht, hierauf die Quarzplatte aufgelegt und diese mittels einer schwachen Bunsenbrennerflamme vorsichtig von oben erwärmt, bis der Kitt zu fliessen anfing. Jetzt wurde die Platte aufgepresst und vom Schliff abgezogen, so dass auf diesem eine ganz dünne Kittschicht zurückblieb. Was innen und aussen über

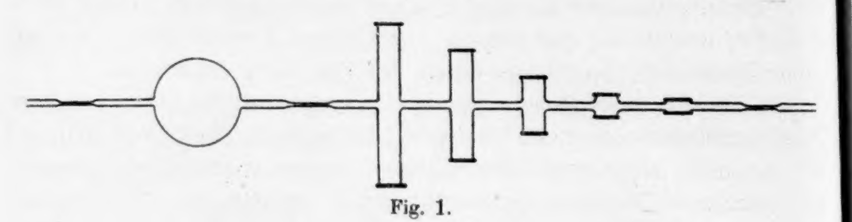


Fig. 1.

den Rand des Rohres gelangt war, wurde sorgfältig entfernt, die peinlichst gereinigte Quarzplatte wieder auf den Schliff gelegt und erwärmt, bis der Kitt flüssig war.

Genaue Messungen der Rohrlänge, Plattendicke und schliesslichen Gesamtdicke ergaben, dass die Dicke der beiden Kittschichten zusammen noch nicht 0·01 mm betrug; die Platten hielten so sehr fest und ausserdem war die dem Chlor ausgesetzte Oberfläche des Kitts so klein, dass durch eine Chlorierung desselben keine merklichen Fehler entstehen konnten.

In ähnlicher Weise wurde noch ein Messrohr von etwa 40 cm und ein ebensolches von etwa 80 cm Schichtdicke hergestellt. Für diese beiden wurden noch ebenso lange Vergleichsrohre angefertigt, während bei den kleinen Schichtdicken ein Trog von ähnlichen Dimensionen zur Messung der Korrekturen diente. Die Planparallelität der Endflächen der langen Rohre wurde in der Weise geprüft, dass sie auf eine Spiegelplatte aufgesetzt und solange nachgeschliffen wurden, bis Bild und Spiegelbild der Wandung in eine Linie fielen.

Chlor: Es wurde zunächst mit Bombenchlor gearbeitet. Nach den von Moser[1]) gemachten Angaben enthält solches Chlor nur geringe Mengen von Verunreinigungen, welche überdies in dem in Betracht kommenden Spektralgebiet nicht absorbieren. Die Untersuchungen von Miss Laird[2]) führten zu dem gleichen Resultat. Um uns selbst von der Brauchbarkeit des Bombenchlors zu überzeugen, stellten wir nach Wöhler und Streicher[3]) aus Mangandioxydhydrat und Salzsäure selbst das Chlor für einige Füllungen her. Solches Chlor ist nach den Ergebnissen der angeführten Untersuchung als praktisch rein anzusehen und die von uns gefundenen Absorptionswerte stimmten — innerhalb der Versuchsfehler — vollkommen mit denen des Bombenchlors überein. Übrigens ergaben sich bei Bestimmungen der Chlorkonzentration bei Bombenchlorfüllungen einerseits durch Auswägen, andererseits durch Titration die gleichen Werte.

Zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten war eine genaue Messung der Chlorkonzentration notwendig. Um diese für jede Füllung exakt feststellen zu können, wurde wie folgt verfahren:

An das fünfteilige Messgefäss (siehe Fig. 1) wurde eine Kugel mit zwei Ansatzrohren von etwa 200 ccm Inhalt angeschmolzen, das eine Ansatzrohr an einer Stelle zu einer Kapillare verengt, ebenso das Verbindungsrohr zwischen Messgefäss und Kugel und desgleichen das andere freie Rohrende des Messgefässes (siehe Fig. 1). An das Gasentbindungsrohr wurde mittels eines Gummischlauches Glas an Glas ein etwa 50 cm langes Rohr angeschlossen, das zur Hälfte mit Calciumchlorid, zur andern Hälfte mit Phosphorpentoxyd gefüllt war und an dieses wurde das freie Ende des Messgefässes angeschlossen, welches vorher sorgfältig getrocknet war. An das andere Ende (Kugel) kam eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure, die gleichzeitig als Blasenzähler diente, und von da wurde das Chlorgas in den Abzug geleitet. Es wurde nun durch die ganze Apparatur solange Chlor geleitet, bis alle Luft verdrängt war, dann blieb sie über Nacht gefüllt stehen, damit sich eventuell vorhandene chlorierungsfähige Stoffe im Innern der Apparatur chlorieren konnten (Kittränder, Spuren von Fett). Am nächsten Tag wurde erneut ein Chlorstrom durchgeleitet und die Kapillare zwischen Waschflasche und Kugel und gleich darauf jene zwischen Trocknungsrohr und Messgefäss abgeschmolzen.

Nachdem sich der Druck in beiden Gefässen noch einige Zeit

[1]) Die Reindarstellung von Gasen, Stuttgart 1920.

[2]) The Astrophys. Journ. **14**, 285 (1901).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 1596 (1913).

ausgeglichen hatte, wurde mittels einer scharfen Gebläseflamme die Kapillare zwischen Kugel und Messgefäss abgeschmolzen. Dieser Vorgang wurde wiederholt in der Messanordnung kontrolliert. Es zeigte sich dabei vor, während und nach dem Abschmelzen die gleiche Absorption.

Man hatte also in der Kugel und in dem Messgefäss den gleichen Druck und es wurde nun einerseits das Messgefäss mit seinen verschiedenen Schichtdicken „durchgemessen", andererseits in der Kugel die Chlorkonzentration bestimmt.

Genaue Messungen zeigten, dass die Absorption einer Füllung nicht nur während der Versuchsdauer, sondern im Gegensatz zu den früheren Resultaten mit den Hahngefässen, sogar tagelang konstant blieb.

Bei Atmosphärendruck des Chlors ergab sich für das Gebiet um 334 $\mu\mu$ eine so grosse Absorption, dass es selbst bei 8 mm Schichtdicke nicht möglich war, brauchbare Werte zu erhalten. Hier musste deshalb mit Unterdruck gearbeitet werden. In diesem Falle geschah die Füllung wie folgt:

An das freie Ende der an das Messgefäss angeschmolzenen Kugel kamen statt einer Kapillare deren zwei hintereinander. Es wurde Chlor eingeleitet und wie gewöhnlich bei Atmosphärendruck die äusseren Kapillaren abgeschmolzen. Hierauf wurde eine Flasche von etwa 8 l Inhalt mit zwei Hähnen versehen, eines der beiden Hahnrohre war im Innern der Flasche zu einer Kapillaren ausgezogen. Die Flasche wurde mit einer Wasserstrahlpumpe evakuiert und der Hahn mit der Kapillare durch einen Gummischlauch mit dem abgeschmolzenen Ende der Kugel verbunden. Durch Öffnen dieses Hahnes erhielt der Verbindungsschlauch zur Kugel Unterdruck und jetzt wurde im Innern des Schlauches die ausgezogene Spitze der Kugel abgebrochen. Das Chlor strömte nun langsam in die Flasche, die dauernd weiter evakuiert wurde.

Während des ganzen Vorgangs lag das 1 cm Gefäss in der Messanordnung, welche vorher für den gewünschten Lichtdurchlass mittels Keil oder Sektor eingestellt worden war und man konnte die fortschreitende Verdünnung des Chlors am Elektrometerfaden verfolgen. War die gewünschte Absorption erreicht — der Faden des Elektrometers passiert in diesem Augenblick die Nullstelle der Skala — wurde die zweite Kapillare der Kugel abgeschmolzen[1]). In Messgefäss und

[1]) Aus dem Gesagten ist zu ersehen, wie gut sich die Zelle zur Verfolgung von Vorgängen eignet, die mit einer Änderung der Absorption verbunden sind. Man würde kleine Chlorkonzentrationen so genauer messen als auf Grund einer Druckmessung.

Kugel befand sich nun der gewünschte gleiche Chlordruck, die Kugel wurde wie oben vom Messgefäss abgeschmolzen.

Konzentrationsbestimmung: Stand das Chlor in der Kugel unter Atmosphärendruck, so wurde diese durch Aufspritzen von Äther erst stark abgekühlt; bei Unterdruck ist dies nicht notwendig. Wenn man nun die eine in Kaliumjodidlösung eingetauchte, vorher angeritzte Kapillarenspitze der Kugel abbrach, drang sofort etwas Lösung in die Kugel ein. Da die Umsetzung zwischen dem Chlor und der Lösung sofort erfolgt, strömte diese rasch in die Kugel und füllte sie vollkommen aus. Die Konzentration der Kaliumjodidlösung wurde jeweils nach einer vorherigen Überschlagsrechnung gewählt. Nun wurde die zweite Kapillarenspitze abgebrochen, der Inhalt der Kugel umgefüllt, und bei Unterdruckfüllung das ganze auf einmal, bei Atmosphärendruckfüllung ein entsprechender Teil titriert. Wir arbeiteten mit einer $^1/_{40}$ norm. Natriumthiosulfatlösung, deren Titer dauernd kontrolliert wurde. Hierauf wurde das Volumen der Kugel bestimmt und die Chlorkonzentration berechnet.

Ergebnisse.

In Tabelle 1 sind die Resultate der mit abgeschmolzenen Messgefässen angestellten Versuche zusammengestellt. Es ist in der ersten Spalte die Linie (Wellenlänge in $\mu\mu$ und Element), in der zweiten die Versuchsnummer angegeben. Eine Anzahl von Versuchen missglückte durch Springen von Röhren, Brechen der Kapillaren oder bei der Konzentrationsbestimmung. Aus der Angabe in der dritten Spalte ist zu ersehen, ob Bombenchlor (*Bo*) oder aus Mangandioxydhydrat und Salzsäure hergestelltes Chlor (*Mn*) verwendet wurde. In der vierten Spalte ist die Konzentration des Chlors in Mol pro Liter, in der fünften die Schichtdicke in Zentimeter, in der sechsten die Methode der Messung (Keil oder Sektor), in der siebenten die Lichtschwächung, in der achten der molare Extinktionskoeffizient gegeben. In der letzten Spalte ist für jede Wellenlänge der Mittelwert mit dem wahrscheinlichen Fehler angeführt. Letzterer wurde weggelassen, wenn bei der betreffenden Wellenlänge nur wenige Messungen vorliegen (siehe unten).

Aus den Zahlen geht hervor, dass für Chlor innerhalb des in Betracht kommenden Konzentrationsgebietes das Beersche Gesetz gilt. Was die Genauigkeit bzw. Reproduzierbarkeit der Versuche betrifft, muss man zwischen der photoelektrischen Messung selbst und der Ermittelung der Extinktionskoeffizienten unterscheiden. Erstere war ebenso gut reproduzierbar wie bei den in unserer letzten Mitteilung

Tabelle 1.

λ	Nr.	*Cl*	*c*	*d*	Messung	$\log \frac{J_0}{J}$	ε	Mittel
254	2	*Bo*	0·04133	15·26	S	0·1477	0·2342	0·2390
Hg	3	*Bo*	0·04084	15·26	S	0·1495	0·2400	± 0·0009
	4	*Bo*	0·04085	15·26	S	0·1502	0·2410	
	6	*Bo*	0·04076	15·26	S	0·1503	0·2416	
	12	*Mn*	0·03907	15·26	S	0·1440	0·2415	
	18	*Bo*	0·04212	39·60	S	0·3928	0·2355	
265	2	*Bo*	0·04133	9·67	S	0·4869	1·218	1·225
Hg	2	*Bo*	0·04133	15·26	S	0·7534	1·195	± 0·006
	3	*Bo*	0·04084	9·67	S	0·4778	1·210	
	4	*Bo*	0·04085	9·67	S	0·4735	1·199	
	6	*Bo*	0·04076	9·67	S	0·4824	1·224	
	7	*Bo*	0·01584	15·26	S	0·3047	1·261	
	12	*Mn*	0·03907	15·26	S	0·7213	1·210	
	12	*Mn*	0·03907	9·67	S	0·4752	1·258	
	13	*Mn*	0·01058	15·26	S	0·2023	1·253	
280	2	*Bo*	0·04133	1·910	S	0·5865	7·430	7·39
Hg	3	*Bo*	0·04084	1·910	S	0·5788	7·415	± 0·008
	6	*Bo*	0·04076	1·910	S	0·5735	7·369	
	7	*Bo*	0·01584	4·92	S	0·5781	7·416	
	9	*Bo*	0·004266	9·67	S	0·3033	7·352	
	12	*Mn*	0·03907	1·910	S	0·5492	7·360	
	13	*Mn*	0·01058	4·92	S	0·3832	7·358	
289	3	*Bo*	0·04084	0·784	S	0·5368	16·77	16·75
Hg	3	*Bo*	0·04084	0·784	K	0·5398	16·86	± 0·03
	7	*Bo*	0·01584	1·910	S	0·5042	16·66	
	9	*Bo*	0·004266	9·67	S	0·6829	16·56	
	12	*Mn*	0·03907	0·784	S	0·5122	16·72	
	13	*Mn*	0·01058	1·910	S	0·3421	16·92	
297	3	*Bo*	0·04084	0·784	S	0·8525	26·63	26·57
Hg	3	*Bo*	0·04084	0·784	K	0·8580	26·80	± 0·03
	6	*Bo*	0·04076	0·784	S	0·8497	26·60	
	7	*Bo*	0·01584	1·910	S	0·7983	26·38	
	7	*Bo*	0·01584	0·784	S	0·3308	26·63	
	9	*Bo*	0·004266	4·92	S	0·5577	26·57	
	13	*Mn*	0·01058	1·910	S	0·5337	26·40	
303	3	*Bo*	0·04084	0·784	K	1·119	34·93	35·2
Hg	7	*Bo*	0·01584	0·784	S	0·4382	35·29	± 0·06
	9	*Bo*	0·004266	1·910	S	0·2877	35·32	
	13	*Mn*	0·01058	1·910	S	0·7087	35·05	
313	3	*Bo*	0·04084	0·784	K	1·6996	53·09	53·3
Hg	7	*Bo*	0·01584	0·784	S	0·6620	53·31	± 0·05
	9	*Bo*	0·004266	1·910	S	0·4356	53·47	
	13	*Mn*	0·01058	1·910	S	1·0736	53·13	
	13	*Mn*	0·01058	0·784	S	0·4433	53·43	
334	3	*Bo*	0·04133	0·784	K	2·0854	65·13	65·53
Hg	7	*Bo*	0·01584	0·784	S	0·8178	65·85	± 0·15
	9	*Bo*	0·004266	1·910	S	0·5373	65·95	
	13	*Mn*	0·01058	0·784	S	0·5409	65·19	
366	3	*Bo*	0·04133	0·784	S	0·8740	27·30	27·17
Hg	6	*Bo*	0·04076	0·784	S	0·8672	27·14	± 0·04
	7	*Bo*	0·01584	0·784	S	0·3407	27·44	
	7	*Bo*	0·01584	1·910	S	0·8197	27·10	
	9	*Bo*	0·004266	4·92	S	0·5724	27·27	
	12	*Mn*	0·03907	0·784	S	0·8302	27·10	
	13	*Mn*	0·01058	1·910	S	0·5428	26·85	

λ	Nr.	Cl	c	d	Messung	$\log \frac{J_0}{J}$	ε	Mittel
405	2	*Bo*	0·04133	1·910	S	0·3120	3·953	3·99
Hg	3	*Bo*	0·04084	4·92	S	0·7999	3·980	± 0·007
	3	*Bo*	0·04084	1·910	S	0·3131	4·014	
	3	*Bo*	0·04084	1·910	K	0·3121	4·001	
	3	*Bo*	0·04084	4·92	K	0·7959	3·961	
	6	*Bo*	0·04076	4·92	S	0·8034	4·005	
	6	*Bo*	0·04076	1·910	S	0·3121	4·010	
	7	*Bo*	0·01584	15·26	S	0·9537	3·946	
	7	*Bo*	0·01584	9·67	S	0·6064	3·959	
	9	*Bo*	0·004266	15·26	S	0·2632	4·043	
	12	*Mn*	0·03907	4·92	S	0·7663	3·986	
	12	*Mn*	0·03907	1·910	S	0·3014	4·039	
	13	*Mn*	0·01058	15·26	S	0·6444	3·991	
	13	*Mn*	0·01058	9·67	S	0·4129	4·034	
	21	*Bo*	0·04009	4·92	S	0·7720	3·913	
	21	*Bo*	0·04009	1·910	S	0·2999	3·917	
436	2	*Bo*	0·04133	9·67	S	0·6465	1·617	1·636
Hg	2	*Bo*	0·04133	4·92	S	0·3297	1·621	± 0·002
	3	*Bo*	0·04084	9·67	S	0·6492	1·644	
	3	*Bo*	0·04084	9·67	K	0·6472	1·639	
	3	*Bo*	0·04084	4·92	S	0·3305	1·644	
	3	*Bo*	0·04084	4·92	K	0·3299	1·642	
	4	*Bo*	0·04085	9·67	S	0·6419	1·625	
	4	*Bo*	0·04085	4·92	S	0·3290	1·637	
	6	*Bo*	0·04076	15·26	S	1·0071	1·635	
	6	*Bo*	0·04076	9·67	S	0·6424	1·630	
	12	*Mn*	0·03907	9·67	S	0·6187	1·638	
	12	*Mn*	0·03907	9·67	K	0·6194	1·640	
	12	*Mn*	0·03907	4·92	S	0·3202	1·665	
	13	*Mn*	0·01058	15·26	S	0·2617	1·620	
	21	*Bo*	0·04009	9·67	S	0·6353	1·639	
	21	*Bo*	0·04009	4·92	S	0·3241	1·643	
472	16	*Bo*	0·04156	39·6	S	0·6679	0·406	0·402
Zn	18	*Bo*	0·04212	39·6	S	0·6631	0·398	
480	16	*Bo*	0·04156	84·7	S	0·8250	0·2345	0·234
Cd	18	*Bo*	0·04212	84·7	S	0·8407	0·2358	
	18	*Bo*	0·04212	39·6	S	0·3879	0·2326	
496	16	*Bo*	0·04156	84·7	S	0·4421	0·1257	0·1263
Hg	15	*Bo*	0·04067	83·6	K	0·4342	0·1276	
	18	*Bo*	0·04212	84·7	S	0·4442	0·1246	
	18	*Bo*	0·04212	39·6	K	0·2129	0·1276	
509	16	*Bo*	0·04156	84·7	K	0·1609	0·0457	0·0452
Cd	18	*Bo*	0·04212	84·7	K	0·1626	0·0456	
	18	*Bo*	0·04212	39·6	K	0·07365	0·0442	
546	16	*Bo*	0·04156	84·7	K	0·005974	0·00170	0·00172
Hg	15	*Bo*	0·04067	83·6	K	0·005825	0·00171	
	18	*Bo*	0·04212	84·7	K	0·006273	0·00176	
579	15	*Bo*	0·04067	83·6	K	0·0009988	0·00029	0·0003
Hg	15a	*Bo*	0·03797	83·6	K	0·001284	0·00042	
	16	*Bo*	0·04156	84·7	K	0·0009988	0·00028	
614	15a	*Bo*	0·03797	83·6	K	0·1416	0·0446	0·049
Hg	19	*Bo*	0·04137	84·7	K	0·1730	0·0494	
	20	*Bo*	0·04137	84·7	K	0·1817	0·0518	
643	16	*Bo*	0·04156	84·7	K	0·1152	0·0328	0·039
Cd	19	*Bo*	0·04137	84·7	K	0·1440	0·0411	
	20	*Bo*	0·04137	84·7	K	0·1468	0·0419	

beschriebenen Messungen an Lösungen: Wurde die durch ein einmal gefülltes Rohr bewirkte Lichtschwächung, verglichen mit einem leeren Trog oder Rohr, wiederholt gemessen, ergaben sich sowohl bei Keil- als auch bei Sektormessungen Werte, die untereinander nur sehr wenig differierten.

Die Differenzen in den Werten des Extinktionskoeffizienten sind also sicher nicht auf Fehler in den photoelektrischen Messungen zurückzuführen, sondern auf andere Ursachen: Fehler bei der Konzentrationsbestimmung, kleine Änderungen in der Durchlässigkeit der Quarzplatten durch Spuren von Verunreinigungen, sehr kleine Abweichungen von der Parallelität usw.

Dass Chlor eben kein für Präzisionsmessungen so geeignetes Objekt ist wie z. B. Kaliumchromatlösungen, bedarf wohl keiner weiteren Erörterung. Immerhin sind die Abweichungen vom Mittel im Bereich zwischen 254 $\mu\mu$ und 496 $\mu\mu$ keinesfalls grösser als bei spektrophotometrischen Messungen in dem für das Auge günstigsten Teil des sichtbaren Spektrums.

Einer besonderen Betrachtung bedürfen die Messungen bei 254 $\mu\mu$ einer- und oberhalb 480 $\mu\mu$ andererseits. Bisher hatte man in beiden Gebieten nicht soweit gemessen bzw. sich mit der Angabe begnügt, dass in diesen Gebieten „keine merkliche Absorption“ stattfindet. Die Messung so schwacher Absorptionen ist natürlich mit beträchtlichen Schwierigkeiten verknüpft. Will man nicht sehr grosse Schichtdicken benutzen, was, wie schon erörtert, grosse Nachteile mit sich bringt, muss man sehr geringe Lichtschwächungen in Kauf nehmen, die sich mit den bisherigen Methoden nicht messen lassen. Es ist nun, wie in unserer letzten Abhandlung dargelegt, ein besonderer Vorzug der Kompensationsmethoden mit photoelektrischen Zellen, dass sich mit ihrer Hilfe auch sehr geringe Lichtschwächungen noch genau messen lassen, wenn nur die Photoströme selbst nicht zu schwach sind.

Dementsprechend liessen sich auch hier die Absorptionen bei 254, 481, 496, 509 und sogar 546 $\mu\mu$ gut messen, obwohl nicht nur die Extinktionskoeffizienten, sondern auch bei der grössten zulässigen Schichtdicke die Lichtschwächungen sehr klein sind: Bei der zuletzt genannten Wellenlänge wurden bei Atmosphärendruck und 84·7 cm Schichtdicke noch nicht 1·5 % des eindringenden Lichtes absorbiert: Eine solche Absorption liegt innerhalb der Versuchsfehlergrenze der meisten Methoden.

Dass bei 579 $\mu\mu$ keine bessere Übereinstimmung erzielt wurde, obwohl die Kaliumzelle mit dieser Linie noch genügende Photoströme

gibt, kann nicht überraschen, wenn man berücksichtigt, dass hier unter den genannten Bedingungen nur 0·2 bis 0·3 % absorbiert werden! Trotzdem steht die Grössenordnung der Absorption ausser Zweifel und man würde durch eine grössere Anzahl von Messungen wohl den Wert des Extinktionskoeffizienten genauer festlegen können. Von den Schwierigkeiten der Messung im Rot war schon die Rede; diese sowohl wie auch die bei 579 $\mu\mu$ sollen bei Beschaffung einer neuen Lampe und wenn möglich günstigerer Optik wiederholt werden.

Die Mittelwerte der molaren Extinktionskoeffizienten sind in Tabelle 2 zusammengestellt. In dieser findet sich ausserdem unter α die von manchen Autoren für Gase benutzte Konstante

$$\alpha = \frac{1}{d} \cdot \log \frac{J_0}{J},$$

bezogen auf die bei 0° und 760 mm Druck herrschende Konzentration [1]).

Tabelle 2.

λ	ε	α
254	0·239	0·01085
265	1·235	0·0556
280	7·39	0·335
289	16·75	0·759
297	26·57	1·206
303	35·2	1·595
313	53·3	2·418
334	65·5	2·97
366	27·17	1·233
405	3·99	0·1808
436	1·636	0·0744
472	0·402	0·0182
480	0·234	0·0106
496	0·1263	0·00455
509	0·0452	0·00205
546	0·00172	0·000077
579	0·0003	0·000014
614	0·049	0·0022
643	0·039	0·0018

Betrachtet man diese Zahlen oder die Fig. 2, in der als Abszisse die Wellenlänge in $\mu\mu$, als Ordinate $\log \varepsilon$ aufgetragen ist, so erhält man folgendes Bild:

[1]) Diese ist

$$c = \frac{1{\cdot}293 \cdot 2{\cdot}490}{70{\cdot}92} = 0{\cdot}04538.$$

(Vgl. M. Pier, Zeitschr. f. physik. Chemie **62**, 385 (1908). Es ist also $\alpha = 0{\cdot}04538 \cdot \varepsilon$.

Das Absorptionsspektrum des Chlors zeigt eine breite Bande im langwelligen Ultraviolett, deren Maximum bei oder wenig unterhalb 334 $\mu\mu$ liegt (Baly gibt 333 $\mu\mu$ als Lage des Maximums an). In der Gegend von 579 $\mu\mu$ liegt zweifellos ein Minimum, im roten Teil des Spektrums zwischen 614 $\mu\mu$ und 643 $\mu\mu$ wahrscheinlich ein Maximum. Während nämlich an der Existenz des ersteren, d. h. der Tatsache, dass von Gelb zu Rot die Absorption wieder ansteigt, wohl nicht gezweifelt werden kann, genügen unsere Messungen aus den oben dar-

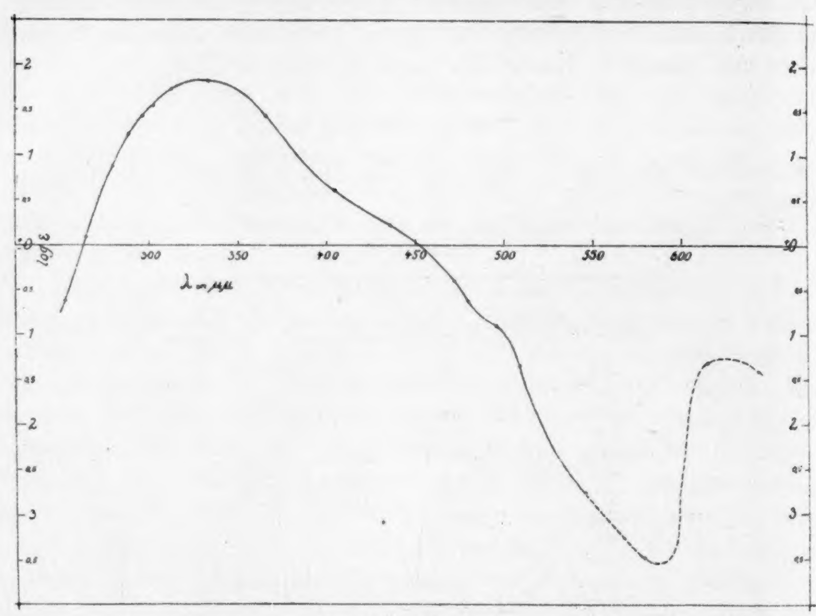


Fig. 2.

gelegten Gründen noch nicht, um mit Sicherheit behaupten zu können, dass die Kurve im Rot nicht einfach dauernd ansteigt.

Es ist zwar unwahrscheinlich, dass der bei 614 $\mu\mu$ gefundene Wert soviel zu hoch bzw. der bei 643 $\mu\mu$ gefundene soviel zu tief liegt, aber diese Resultate bedürfen noch der Nachprüfung mit besonderen Hilfsmitteln. Es wurde deshalb der Teil der Kurve von 546 $\mu\mu$ aufwärts punktiert gezeichnet.

Es kann fraglich erscheinen, welche Bedeutung dem Teil der Kurve zukommt, der ausserhalb des kontinuierlichen Absorptionsspektrums liegt. Könnte man hier mit absolut monochromatischem Licht und grosser Dispersion messen, müsste man ja die zahlreichen

von Miss Laird festgestellten Linien, also keine glatte, sondern eine Zickzackkurve erhalten. Die „Linien“ einer Quecksilber- oder Amalgamlampe haben aber eine im Vergleich zu den Abständen der von Miss Laird beobachteten Linien beträchtliche Breite. Dazu kommt, dass bei der im Vergleich zu der von Miss Laird benützten, besonders im Gelb und Rot geringen Dispersion unseres Monochromators und der beträchtlichen Spaltbreite auch gelegentlich Linien (die beiden gelben *Hg*-Linien z. B.) nicht getrennt wurden. Unsere Werte bedeuten also die mittlere Absorption für ein endliches Spektralgebiet und es ist praktisch gleichgültig, ob sich das Absorptionsspektrum bei grosser Dispersion in Linien auflösen lässt oder nicht, wie auch die für kontinuierliche Absorptionsspektren ermittelten Extinktionskoeffizienten ihre Bedeutung behalten würden, wenn sich bei Anwendung noch grösserer Dispersion auch diese Spektren als in Linien auflösbar erweisen sollten. Immerhin könnten die Unebenheiten, welche die Kurve zwischen 450 und 550 $\mu\mu$ aufweist und das Maximum im Rot darauf beruhen, dass die dort verwendeten Linien nicht breit genug waren.

Zwischen den in der vorliegenden Arbeit erhaltenen und den Ergebnissen der älteren Arbeiten bestehen innerhalb der sehr weiten Fehlergrenzen der meisten von diesen keine Widersprüche. Insbesondere stimmt die Form des Absorptionsspektrums (vgl. Fig. 2) vom Ultraviolett bis zum Blau mit der von Le Blanc, Kangro und Andrich erhaltenen soweit überein, als es die geringe Genauigkeit der dort angewendeten photographischen Methoden zulässt. Dasselbe gilt für die von Göhring mitgeteilten vorläufigen Messungen, die von 459—500 $\mu\mu$ reichen.

Nachdem unsere Messungen abgeschlossen waren, erschien eine umfassende Untersuchung von Trautz und Stäckel[1]) über die Dissoziation des Chlors, in der auch die Lichtabsorption behandelt wird. Die Verfasser haben die qualitativen photographischen Aufnahmen von Cohen und Stuckart mit einer Gehlhofflampe wiederholt und bestätigt und ausserdem zwischen 420 und 480 Messungen mit dem König-Martensschen Spektrophotometer angestellt. Die Resultate dieser Messungen stehen sowohl mit den unsrigen als auch mit denen von Noddak in entschiedenem Widerspruch. Trautz und Stäckel fanden nämlich im Blau einen Absatz der Absorptionskurve, die nach ihnen zwischen 420 und 440 $\mu\mu$ horizontal verlaufen soll. Obwohl nach den Ergebnissen unserer Messungen wohl kaum daran gezweifelt

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **122**, 81 (1922).

werden konnte, dass die Kurve von Trautz und Stäckel durch Messungsfehler entstellt ist, die bei okularen Messungen im kurzwelligen Teil des sichtbaren Spektrums leicht vorkommen können, haben wir dieses Stück unserer Kurve besonders nachgeprüft. Dies schien auch deshalb geboten, weil die Frage, ob sich hier eine Bande befindet, von theoretischer Bedeutung ist (siehe unten).

Es wurden zwischen 383 und 451 $\mu\mu$ Messungen mit einer Gehlhofflampe als Lichtquelle gemacht unter Verwendung der Quarzoptik und einer Spaltbreite von 0·1 mm. Das Ergebnis dieser Nachprüfung ist aus Fig. 3 zu ersehen, die in grösserem Massstabe als Fig. 2 das in Betracht kommende Stück der Absorptionskurve wiedergibt. Die

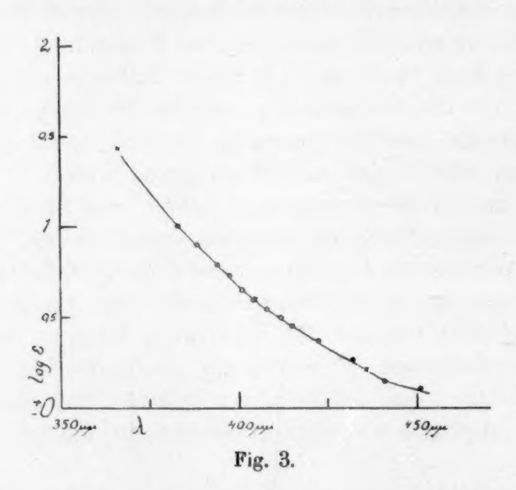


Fig. 3.

Kreise bedeuten Messungen mit der Gehlhofflampe, die Kreuze solche mit der Quecksilberlampe. Von einem horizontalen Stück in der Kurve kann also nicht die Rede sein[1]).

Ob und welche Bedeutung man dem Wendepunkt zuschreiben soll, den unsere Kurve etwa bei 440 $\mu\mu$ zeigt, ist schwer zu sagen; nach Stark[2]) soll ein solcher Wendepunkt eine versteckte Bande andeuten. Kleine Unebenheiten weist die Kurve auch im Grüngelb auf, sie sind zwar sehr gering, übersteigen jedoch unsere Versuchsfehler.

Die Frage, ob die Absorptionskurve des Chlors im violetten Teile des Spektrums eine Bande oder wenigstens eine Andeutung einer

[1]) Auch in der Fig. 2 ist als Ordinate log ε aufgetragen: ε selbst steigt von 440 bis 420 $\mu\mu$ um etwa 75%.

[2]) Physik. Zeitschr. **14**, 843 (1913).

solchen aufweist, ist von Interesse, weil dem von Trautz und Stäckel und v. Wartenberg und Henglein[1]) gefundenen Werte der Dissoziationswärme des Chlors (rund 70 kg cal.) ein Quant der Wellenlänge von etwa 400 $\mu\mu$ entspricht. Das Absorptionsspektrum des Chlors weist also keine oder wenigstens keine deutliche Bande auf, die der einfachen Dissoziation des Chlormoleküls in zwei Atome entspräche. Es scheint, dass solche Dissoziationen überhaupt nicht als primäre photochemische Vorgänge in Betracht zu ziehen sind. Bei der der Dissoziationswärme des Wasserstoffmoleküls[2]) entsprechenden Wellenlänge (etwa 340 $\mu\mu$) ist keine merkliche Absorption, geschweige denn eine Bande beobachtet.

Bekanntlich wurde die Annahme, dass der primäre photochemische Vorgang bei den Reaktionen mit belichtetem Chlor in einer Dissoziation des Moleküls besteht, u. a. auch deshalb wieder aufgegeben, weil sie angesichts des damals für die Dissoziationswärme des Chlors angenommenen Wertes einerseits, und der Tatsache, dass Chlor z. B. mit Wasserstoff noch im Violett reagiert, andererseits, unhaltbar schien. Da sich nun gezeigt hat, dass die Dissoziationswärme des Chlors tatsächlich nur 70 kg cal. beträgt, würde dieser Widerspruch wegfallen.

Man müsste aber Bedenken tragen zu der erwähnten Annahme zurückzukehren, weil abgesehen von anderen Gründen bei der dem neuen Wert der Dissoziationswärme entsprechenden Wellenlänge kein Maximum der Absorption liegt und wohl ausserdem erst einwandfrei geprüft werden müsste, ob die Reaktion zwischen Chlor und Wasserstoff nicht auch bei merklich grösseren Wellenlängen als etwa 400 $\mu\mu$ stattfindet. Bei Versuchen hierüber wird man berücksichtigen müssen, dass die Absorption oberhalb 400 $\mu\mu$ bald sehr klein wird, man kann also von vornherein nur einen dieser kleinen Absorption entsprechenden Umsatz erwarten. Auf einen solchen ist bisher wohl nie geachtet worden.

Es wäre ferner zu prüfen, ob dem durch unsere Messungen wahrscheinlich gemachten Maximum im Rot photochemische Bedeutung zukommt.

Es sei in diesem Zusammenhang an die Ergebnisse der Versuche

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **55**, 1003 (1922). Anmerkung bei der Korrektur: Neuerlich [Zeitschr. f. anorg. Chemie **123**, 137 (1922)] gelangt Henglein zu dem Wert 54000 cal.

[2]) Vgl. J. Franck, P. Knipping und Th. Krüger, Verh. d. d. Physik. Ges. **21**, 728 (1919) und J. Langumir, Zeitschr. f. Elektrochem. **23**, 217 (1917).

von Griffith und Shutt[1]) erinnert, welche zeigen, dass Ozon gegen rotes Licht empfindlich ist[2]). Es müssten also Versuche darüber angestellt werden, ob z. B. Chlor mit Wasserstoff in intensivem rotem Lichte reagiert, wobei wieder auf den kleinen absoluten Wert der Absorption in diesem Gebiet geachtet werden müsste.

Einfluss von Feuchtigkeit auf die Absorption des Chlors.

Es liegen Angaben in der Literatur vor, nach denen feuchtes Chlor sehr viel stärker zu absorbieren scheint als trockenes. Mellor[3]) hat gefunden, dass die Reaktion zwischen Chlor und Wasserstoff hinter einem Filter von feuchtem Chlor praktisch überhaupt nicht, hinter einem solchen von trockenem Chlor dagegen zwar sehr viel langsamer als ohne Filter, aber doch mit merklicher Geschwindigkeit verläuft. Einen noch viel stärkeren Effekt beobachtete v. Cordier[4]) bei der Reaktion zwischen Chlor und Silber.

Nun geben bereits Le Blanc, Kangro und Andrich an, dass sie zwischen feuchtem und trockenem Chlor keinen Unterschied in der Absorption feststellen konnten, aber einerseits reichen ihre Messungen nur bis 397 $\mu\mu$ hinauf, andererseits war das benützte Verfahren, wie schon erwähnt, halb qualitativ, so dass immerhin ein merklicher Unterschied der Beobachtung hätte entgehen können.

Es wurden deshalb Versuche zur Prüfung dieser Frage angestellt und zwar bei den Wellenlängen 436, 405 und 366 $\mu\mu$. Um Licht von kleinerer Wellenlänge konnte es sich nicht handeln, da die erwähnten Autoren mit Glasgefässen gearbeitet hatten.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass zunächst durch ein sorgfältig getrocknetes Gefäss von geeigneter Schichtdicke Bombenchlor geleitet wurde, das, wie oben beschrieben, durch Calciumchlorid und Phosphorpentoxyd getrocknet war. Da am Ende der Anordnung sich ein Blasenzähler mit konzentrierter Schwefelsäure befand, stand das Chlor im Messrohr unter Atmosphärendruck. Die Absorption wurde mit dem Keil gemessen und unmittelbar darauf durch das Rohr wieder Chlor geleitet, welches vorher durch eine Wasserschicht von etwa 10 cm hindurchgegangen war, und dieses wiederum mit dem Keil gemessen.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **119**, 1948 (1921).

[2]) Es wäre deshalb auch von Interesse das Absorptionsspektrum des Ozons im Sichtbaren mit unserer Anordnung genau zu untersuchen.

[3]) Journ. Chem. Soc. **81**, 1289 (1902).

[4]) Wiener Monatsh. **21**, 655 (1900).

Die Resultate sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

λ	d	$\log \frac{J_0}{J}$	
		trocken	feucht
436	5·45	0·3758	0·3722
405	5·45	0·8926	0·8849
366	0·784	0·8534	0·8450

In dieser bedeutet λ die Wellenlänge, d die Schichtdicke, und unter „feucht" und „trocken" ist der ermittelte Wert von $\log \frac{J}{J_0}$ eingetragen. Wie man sieht, ist der Unterschied zwischen feuchtem und trockenem Chlor sehr gering und zwar zeigt das feuchte Chlor stets eine um 0·9% schwächere Absorption, was wohl auf dem Wassergehalt und der dadurch bedingten kleineren Chlorkonzentration beruht.

Es besteht also tatsächlich kein merklicher Unterschied zwischen der Absorption des trockenen und feuchten Chlors, die Versuche von Mellor und v. Cordier müssen daher anders gedeutet werden. Am nächsten lag wohl der Gedanke, dass das als Filter benützte Chlor, welches in beiden Fällen in seinem ganzen Querschnitt dauernd intensiver Belichtung ausgesetzt war, dabei in Gegenwart von Wasserdampf eine Veränderung erleidet, die eine Erhöhung der Absorption zur Folge hat, dass also der Unterschied erst sekundär durch eine Lichtreaktion entsteht.

Für eine solche Deutung sprechen auch die Beobachtungen von Radel[1]). Zur Klärung dieser Frage sollen noch entsprechende Versuche mit unserer Apparatur angestellt werden.

Zusammenfassung.

Es wurde die Lichtabsorption des Chlors zwischen 254 und 643 $\mu\mu$ bei 19 Wellenlängen (Quecksilber-, Zink- und Kadmiumlinien) und zwischen 383 und 451 $\mu\mu$ bei 12 Wellenlängen (Nitralampe) mit der früher beschriebenen lichtelektrischen Zweizellenanordnung quantitativ gemessen. Innerhalb des untersuchten Druckbereiches (von einer Atmosphäre abwärts) erwies sich das Beersche Gesetz als gültig. Die

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **95**, 378 (1920).

Absorptionskurve weist ein Maximum im Ultraviolett bei etwa 334 $\mu\mu$ und ein Minimum im Gelb auf. Vom Gelb zum Rot steigt die Absorption wieder an und erreicht wahrscheinlich zwischen 614 und 643 $\mu\mu$ ein Maximum.

Zwischen der Absorption von feuchtem und trockenem Chlor besteht kein nachweisbarer Unterschied.

Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft sei auch hier für die dieser Untersuchung gewährte Unterstützung gedankt.

Würzburg, Chemisches Institut der Universität.
Juli 1922.

Über das Geschwindigkeitsgesetz monomolekularer Reaktionen.

Von

J. A. Christiansen.

(Eingegangen am 8. 8. 22.)

Vor etwa $1^1/_2$ Jahren hat S. Dushman[1]) ein sehr einfaches Gesetz der Geschwindigkeit monomolekularer Reaktionen aufgestellt. Er hat nämlich gefunden, dass, wenn man die Geschwindigkeitskonstante auf die Form

$$k = s \cdot e^{-\frac{h\nu}{RT}} \tag{1}$$

bringt, wo s eine Konstante und R die Gaskonstante pro Molekel ist und k, h und ν die üblichen Bedeutungen haben, dann annähernd

$$s = \nu. \tag{2}$$

Andererseits hat K. F. Herzfeld[2]) aus O. Sterns Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante einer Reaktion des Typus $AB = A + B$ einen Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion $AB \rightarrow A + B$ unter der Voraussetzung hergeleitet, dass jeder Stoss zwischen A und B eine Reaktion $A + B \rightarrow AB$ veranlasst. Dieser Ausdruck lautet bei nicht zu hoher Temperatur

$$k = \frac{R}{h} T \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}. \tag{3}$$

Dasselbe Resultat findet auch Trautz[3]) in ähnlicher Weise. Ich werde hier zuerst zeigen, dass man mittels Vorstellungen, die der

---

1) S. Dushman, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 397 (1921).

2) K. F. Herzfeld, Ann. d. Physik **59**, 613 (1919); Zeitschr. f. physi . Chemie **98**, 161 (1921).

3) M. Trautz, Zeitschr. f. Physik **2**, 113 (1920).

Einsteinschen Wärmestrahlungstheorie entnommen sind, einen Ausdruck für die Konstante k bekommt, von welchem die beiden oben genannten sozusagen Spezialfälle sind.

Wir nehmen mit Arrhenius[1]) an, dass die reagierenden Molekeln in bestimmter Weise ausgezeichnet sind, in der Sprache der Quantentheorie werden wir sagen, dass nur Molekeln in gewissen bestimmten Quantenzuständen wirklich reagieren. Der Einfachheit halber werden wir uns auf einen einzelnen Zustand, den wir mit dem Index m bezeichnen, beschränken. Weiter werden wir mit Arrhenius[1]) annehmen, dass die reagierenden (kurz aktiven) Molekeln im Energieverteilungsgleichgewicht mit den übrigen sind. Nach Einstein[2]) können wir mit dieser Voraussetzung schreiben:

$$N_m = C \cdot p_m \cdot e^{-\frac{\varepsilon_m}{RT}}. \tag{4}$$

Hier bedeutet N_m die Anzahl der aktiven Molekeln, p_m die apriorische Wahrscheinlichkeit des m-ten Zustandes und ε_m die entsprechende Energie von einem willkürlichen Nullpunkt ab gerechnet. C ist eine temperaturabhängige Konstante, die mittels der Gleichung

$$N = C \sum p_r e^{-\frac{\varepsilon_r}{RT}} \tag{5}$$

definiert ist. In dieser Gleichung bedeutet N die Gesamtzahl der Molekeln und die Summation ist über alle möglichen Quantenzahlen zu erstrecken.

Wenn wir mit dem Index n den normalen Zustand bezeichnen, und $\varepsilon_m - \varepsilon_n$ gross ist, können wir annäherungsweise (4) und (5) in

$$N_m = N \frac{p_m}{p_n} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_n}{RT}} \tag{6}$$

zusammenfassen, weil das Glied im Nenner, das dem Normalzustand entspricht, vollständig überwiegen wird. Wir nehmen jetzt weiter an, dass die aktiven Molekeln vom m-ten Zustand ausgehend entweder in den ursprünglichen Normal-(n)-zustand zurückkehren oder in einen Zustand n', der einer neuen chemischen Verbindung entspricht, übergehen können.

Wir fragen nach der Wahrscheinlichkeit pro Sekunde, dass der letztgenannte Übergang stattfindet. Bedingung dabei ist, dass der Pro-

---

[1]) Sv. Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 226 (1889).

[2]) A. Einstein, Physik. Zeitschr. **18**, 121 (1917).

zess ein monomolekularer ist, dass infolgedessen Stösse diese Wahrscheinlichkeit nicht beeinflussen. Der Prozess muss also etwa wie ein Strahlungsvorgang verlaufen. Es ist nicht notwendig, dass n' dem normalen Zustand des Endsystems entspricht.

Die Wahrscheinlichkeit pro Sekunde des Übergangs $m \rightarrow n'$ können wir jetzt Einstein[1]) folgend als

$$A_m^{n'} + B_m^{n'} \varrho_{\nu'}$$

hinschreiben. Hier bedeutet $A_m^{n'}$ die Wahrscheinlichkeit des spontanen Prozesses, $B_m^{n'} \varrho_{\nu'}$ die Wahrscheinlichkeit des Überganges unter Mitwirkung der Wärmestrahlung (Frequenz ν') von der spezifischen Energiedichte $\varrho_{\nu'}$.

Als Wert der gewöhnlichen Geschwindigkeitskonstante bekommen wir also mittels (6)

$$k = \frac{p_m}{p_n} e^{-\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_n}{RT}} \left(A_m^{n'} + B_m^{n'} \varrho_{\nu'}\right). \tag{7}$$

Weiter haben wir nach Einstein[1])

$$\varrho_{\nu'} B_m^{n'} = \frac{A_m^{n'}}{e^{-\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_{n'}}{RT}} - 1} \tag{8}$$

und also

$$k = \frac{p_m}{p_n} e^{-\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_n}{RT}} \cdot \frac{A_m^{n'}}{1 - e^{-\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_{n'}}{RT}}}. \tag{9}$$

In dieser Weise berechnet enthält also k zwei Faktoren, einen Gleichgewichtsfaktor, die Indexkombination m, n enthaltend, und einen Geschwindigkeitsfaktor mit der Indexkombination m, n'.

Im folgenden werden wir $\frac{p_m}{p_n}$ aus unseren Betrachtungen ausschliessen mit der Bemerkung, dass es wahrscheinlich der Grössenordnung nach gleich 1 gesetzt werden kann.

Beim Vergleich mit (1) und (2) sieht man sogleich, dass Dushmans Postulat[2]) für nicht allzu kleine $\varepsilon_m - \varepsilon_{n'}$ praktisch gleichwertig ist mit der Aussage, dass

$$A_m^{n'} = \nu = \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_n}{h}. \tag{2a}$$

---

[1]) A. Einstein, loc. cit.

[2]) S. Dushman, loc. cit.

Diese Annahme ist aber wenig wahrscheinlich wegen der verschiedenen Indexkombination in A und ν. Logisch mehr zufriedenstellend wäre es,

$$A_m^{n'} = \nu' = \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_{n'}}{h} \tag{2b}$$

zu setzen. Es fragt sich, ob dieser Annahme auch ein physikalischer Sinn zugeschrieben werden kann.

Nach Bohr darf man bekanntlich allgemein keine einfache Beziehung zwischen Frequenz der emittierten Strahlung und Periodenzahl der Bewegung des emittierenden Systems erwarten, aber in speziellen Fällen, z. B. bei rein harmonischer Bewegung und allgemein bei grossen Quantenzahlen, sind wir berechtigt, Übereinstimmung zu erwarten. Eine zerfallende Molekel scheint aber annäherungsweise einen solchen Fall repräsentieren zu müssen, und (2b) wird infolgedessen gleichwertig mit der Aussage, dass die Periode der betrachteten Schwingung in der aktiven Molekel gleich der „Periode" des Zerfalls ist, was wenigstens bei einer unmittelbaren Betrachtung nicht unwahrscheinlich ist.

Mit dieser Annahme wird also

$$k = \frac{p_m}{p_n} e^{-\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_n}{RT}} \cdot \frac{\nu'}{1 - e^{-\frac{h\nu'}{RT}}} \cdot \tag{9a}$$

Es ist leicht einzusehen, dass diese Gleichung bei kleinem Werte von $\frac{h\nu'}{RT}$ in

$$k = \frac{p_m}{p_n} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_n}{RT}} \cdot \frac{RT}{h} \quad \text{(Herzfeld)} \tag{9b}$$

übergeht, während man bei einigermassen grossem $\frac{h\nu'}{RT}$

$$k = \frac{p_m}{p_n} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_n}{RT}} \cdot \nu' \quad \text{(Dushman)} \tag{9c}$$

findet.

Man wird bemerken, dass (9c) nicht genau identisch mit Dushmans Gleichung (1) und (2) ist. Da aber der Faktor s augenblicklich empirisch nur grössenordnungsweise aus Geschwindigkeitsmessungen bei verschiedenen Temperaturen bestimmt werden kann, ist der Unterschied belanglos. Bekanntlich entsprechen nämlich die Aktivierungswärmen fast immer Frequenzen in der Nähe von 10^{-14}, d. h. in dem Bereich der ultraroten Absorptionsbänder der Molekeln.

Bei einem Wert von ν' von der Grössenordnung 10^{-14} sind auch die zwei Gleichungen (9b) und (9c) nur wenig verschieden.

Rein formal scheint also alles in Ordnung zu sein, aber die Grösse der Zerfallskonstante des aktiven Moleküls kommt ganz unerwartet gross heraus. Wir haben nämlich vorausgesetzt, dass Energieverteilungsgleichgewicht zwischen den reagierenden Molekeln und den übrigen herrscht. Infolgedessen müssen die aktiven Molekeln schneller nachgeliefert werden als sie bei der Reaktion verbraucht werden, also muss die Wahrscheinlichkeit pro Sekunde für Zurückkehren von dem aktiven in den normalen Zustand entweder durch Ausstrahlung oder durch Stoss grösser sein als $A_m^{n'} \sim \nu'$. Wie schon mehrmals von verschiedener Seite[1]) nachgewiesen, ist dieses aber keineswegs der Fall.

Hier soll speziell auf K. F. Herzfelds[2]) Abhandlung hingewiesen werden, in der er zeigt, dass Energieabgabe eine ebenso notwendige Bedingung für eine wirkliche chemische Reaktion zwischen zwei Bromatomen ist, wie Energieaufnahme für die reziproke Reaktion, die Dissoziation einer Brommolekel. Zu demselben Resultat war ich[3]) früher in meiner Abhandlung „Reaktionskinetiske Studier" gelangt und es muss auch richtig sein. Herzfeld folgert jetzt hieraus weiter, dass man früher die Zerfallskonstante dieser und analoger Reaktionen zu hoch geschätzt hat, indem er zeigt, dass die Assoziationswärme nach unseren jetzigen Anschauungen am schnellsten durch Stösse weggeschafft werden kann, und infolgedessen die Assoziation eine trimolekulare und die Dissoziation eine bimolekulare Reaktion ist. Diese Anschauung ist bereits von Jeans[4]) ausgesprochen worden, aber wie ich[5]) schon bei einer früheren Gelegenheit hervorgehoben habe, scheint sie für unsere Auffassung einer so einfachen Reaktion recht befremdend zu sein.

Natürlich darf man diesem Einwand kein zu grosses Gewicht beilegen. Wichtiger ist es, dass dieser Ausweg überhaupt nicht gangbar ist, wenn es sich um monomolekulare Reaktionen mit direkt gemessener Geschwindigkeit handelt. In dem bisher am genauesten untersuchten Beispiel einer solchen, dem Zerfall des Stickstoffpentoxyds[6]),

---

[1]) Wm. Mc. C. Lewis, Phil. Mag. [VI] **39**, 26 (1920); J. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 2190 (1920); M. Polanyi, Zeitschr. f. Physik **3**, 31 (1920).

[2]) K. F. Herzfeld, Zeitschr. f. Physik **8**, 132 (1921).

[3]) J. A. Christiansen, Reaktionskinetiske Studier, Diss., Köbenhavn 1921, S. 49.

[4]) J. H. Jeans, The Dynamical Theory of Gases, 2nd. ed. 1916, p. 211.

[5]) J. A. Christiansen, loc. cit., S. 10.

[6]) F. Daniels und E. H. Johnston, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 53 (1921).

findet man nämlich auch eine Zerfallskonstante der aktiven Molekeln von der Grössenordnung 10^{-14}.

Um über diese Schwierigkeiten hinweg zu kommen, kann man in manchen Fällen annehmen, dass bei jeder Zerfallsreaktion eines aktiven Molekels mittels der frei gewordenen Aktivierungswärme eine neue aktiviert wird, wenn nämlich die totale Reaktionswärme Null oder positiv ist. Das ist aber eine ziemlich spezielle Annahme, die mindestens in jedem Falle zu beweisen wäre.

Ich werde hier auf eine, wie es mir scheint analoge Schwierigkeit in der Optik, auf die neuerdings G. Ribaud[1]) sehr nachdrücklich hingewiesen hat, näher eingehen.

An der Hand seiner Messungen über die kontinuierliche Absorptionsbande des Bromdampfes hat nämlich Ribaud[2]) gezeigt, dass die Halbwertsbreite dieser Bande auf eine ausserordentlich starke Dämpfung in der Molekel deutet, indem er einen „Reibungskoeffizient" (von der Dimension Zeit^{-1}) gleich der dem Absorptionsmaximum entsprechenden Frequenz findet, und diese Regel findet er[3]) für Banden verschiedener Stoffe erfüllt. Ausserdem findet er direkt[4]), dass Stösse fremder Molekeln keinen und Temperaturerhöhung einen sehr kleinen Einfluss auf die Absorption ausüben. Hieraus folgert er, wie es mir scheint mit vollem Recht, dass die „Dämpfung" ein innermolekularer Prozess ist.

Hierbei werden wir in natürlicher Weise zu der Vorstellung geführt, dass in einer Molekel eine Energiestreuung oder vielleicht richtiger eine Dispersion in der Weise stattfinden kann, dass ein absorbiertes oder ein bei einer Konfigurationsänderung in der Molekel freigewordenes Energiequantum, der Frequenz $\nu = \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_n}{h}$ entsprechend, mittels uns unbekannter Prozesse in der Molekel selbst über die verschiedenen Bewegungsmöglichkeiten in der Molekel verteilt wird. Die Geschwindigkeit dieses Prozesses folgt einem Gesetz, das dem Gesetz der Einsteinschen „Ausstrahlung"[5]) (und dem des radioaktiven Zerfalls) analog ist, und dessen A-Konstante (vgl. S. 94) nach Ribaud gleich ν gesetzt werden kann.

Gewöhnlich wird also keine Ausstrahlung von Licht der Frequenz ν stattfinden, während wir doch andererseits annehmen müssen, dass,

---

1) G. Ribaud, Ann. de physique **12**, 109 (1919); Compt. rend. **171**, 1134 (1920).

2) G. Ribaud, Ann. de physique, loc. cit.

3) G. Ribaud, Compt. rend., loc. cit.

4) G. Ribaud, Ann. de physique, loc. cit.

5) A. Einstein, loc. cit.

wenn wir eine Absorption der betreffenden Strahlung beobachten können, dann auch in gewissen seltenen Fällen Ausstrahlung in die Aussenwelt stattfinden muss.

Wenn wir verlangen, dass die Molekel mit Strahlung von der Dichte ϱ_ν im Gleichgewicht sein soll, so finden wir nach Einstein[1])

$$B_m^n = \frac{p_m}{p_n} \cdot \frac{c^3}{8\pi h \nu^3} \cdot \nu = \frac{p_m}{p_n} \frac{c^3}{8\pi h \nu^2} \tag{10}$$

das heisst, dass die Wahrscheinlichkeit für einen „inneren" Übergang in den höherquantigen Zustand vom normalen bei Einheit von ϱ_ν den nämlichen Wert hat.

Die äussere, mittels Strahlungserscheinungen beobachtbare B-Konstante (Wahrscheinlichkeit der Einstrahlung von der Aussenwelt) muss, wie die entsprechende A-Konstante, millionenmal kleiner sein als die nach (10) berechnete [vgl. hierzu Wm. Mc. C. Lewis und Mc. Keown[2])].

Ich habe hier versucht, eine Verbindung zwischen Dushmans[3]) Formel für die Reaktionsgeschwindigkeit der monomolekularen Reaktionen und Ribauds Ausdruck[4]) für den innermolekularen „Dämpfungskoeffizient" nachzuweisen, ganz ohne auf den Mechanismus der intramolekularen Prozesse einzugehen.

Eine Erklärung der ausserordentlich grossen Einstellungsgeschwindigkeit der Temperaturgleichgewichte, die wir gezwungen waren anzunehmen, finden wir aber in diesen Betrachtungen nicht. Es ist uns fortwährend eigentlich ganz unverständlich, wie diese Einstellung zustande kommen kann. Mittels Strahlung geht es nicht, und mit Stössen auch viel zu langsam.

Vielleicht könnte man annehmen, dass jede Molekel von vornherein eine Energiemenge, die auch für den Zerfall hinreichend ist, enthalte[5]) und dass das Verteilungsgleichgewicht über den verschiedenen Bewegungsmöglichkeiten der Molekeln sich innerhalb der einzelnen Molekel mit der durch die Gleichungen (2b) und (10) ausgedrückten Geschwindigkeit ohne Wechselwirkung mit der Aussenwelt einstellt. Dann wird es aber wiederum schwer verständlich, wie überhaupt die äussere Temperatur in das Problem hereinkommen kann,

---

[1]) A. Einstein, loc. cit.

[2]) Wm. Mc. C. Lewis und Mc. Keown, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 1297 (1921).

[3]) S. Dushman, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 397 (1921).

[4]) G. Ribaud, Compt. rend. **171**, 1134 (1920).

[5]) J. Langmuir, loc. cit., S. 2201.

und wir sind also insofern in Übereinstimmung mit Polanyi, dass wir die Geschwindigkeit der Einstellung der Energieverteilungsgleichgewichte und also indirekt auch die Geschwindigkeit monomolekularer Reaktionen für zur Zeit mechanisch unanschaulich halten müssen.

Kopenhagen, Chemisches Laboratorium der Universität.
Juli 1922.

Nachtrag.

Nach dem Abschluss dieser Arbeit hat Herr Professor Niels Bohr mich darauf aufmerksam gemacht, dass Übergangswahrscheinlichkeiten von der besprochenen Grösse kaum mit den Annahmen von scharf ausgezeichneten Aktivierungszustände verträglich sind und dass die Anschauungen über das Entstehen der kontinuierlichen Absorptionsbänder noch so wenig geklärt sind, dass es kaum berechtigt ist, schon jetzt weitergehende Schlüsse bezüglich der Reaktionskinetik daraus zu ziehen.

Er hat mich aber aufgefordert, die S. 97 oben angeführte Erklärungsmöglichkeit näher zu verfolgen. Es hat sich dadurch gezeigt, dass es wirklich möglich scheint, die monomolekularen Reaktionen in der Weise aufzufassen, dass die primäre Aktivierung durch Stösse stattfindet, dass aber ausserdem sekundär Reaktionsketten ausgebildet werden, die bewirken, dass die Geschwindigkeit sowohl von der richtigen Form wie auch von der richtigen Grösse sein wird. Diese Erklärung ist um so wahrscheinlicher, weil sie sich den Betrachtungen von Klein und Rosseland[1]) und J. Franck[2]) sehr nahe anschliesst. Ausserdem lässt sich zeigen, dass eine ähnliche Auffassung Eva v. Bahrs Versuche über Ozonzersetzung erklären kann. Bekannt ist ja ausserdem seit vielen Jahren Bodensteins analoge Auffassung der photochemischen Chlorwasserstoffbildung.

Diese Betrachtungen führen einerseits zu einer einheitlichen Auffassung der bimolekularen und der monomolekularen thermischen Reaktionen und machen es andererseits möglich, den Unterschied zwischen thermischen und photochemischen Reaktionen ziemlich scharf auszudrücken.

Die Einzelheiten sollen einer späteren Abhandlung vorbehalten werden.

---

[1]) Zeitschr. f. Physik 4, 46 (1922).
[2]) Zeitschr. f. Physik 9, 259 (1922).

Kopenhagen, September 1922.

Über den thermischen Zerfall des Phosgens.

Reaktionskinetische Studie[1].

Von

J. A. Christiansen.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 10. 8. 22.)

I. Einleitung und frühere Untersuchungen.

1. Versuche von Bodenstein und Lind[2]) haben ergeben, dass bei der Bromwasserstoffbildung die primäre Reaktion ist:

$$Br + H_2 = HBr + H,$$

woraus man schliessen darf, dass die primäre Reaktion beim Zerfall sein muss:

$$Br + HBr = Br_2 + H.$$

Hieraus folgt wiederum, dass die Spaltung autokatalytisch ist, was sich aber, wegen der Lage des Gleichgewichts, experimentell nicht nachprüfen lässt. Denn die Dissoziation wird erst bei so hoher Temperatur merklich, dass die Geschwindigkeit schon unmessbar gross geworden ist.

Es schien mir nun von Interesse, zu untersuchen, ob nicht in anderen Fällen eine solche Wirkung freier Atome bestimmt nachzuweisen wäre. Das nächstliegende Beispiel wäre der Zerfall des Jodwasserstoffes, und nach Bodensteins[3]) Befunden liesse sich ein bestätigendes Ergebnis erwarten; aber die Komplikationen, die bei dieser

[1]) Auszug aus der Inauguraldissertation des Verfassers, Kopenhagen 1921, übersetzt von A. Finkelstein.

[2]) Bodenstein und Lind, Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 168 (1907).

[3]) Vgl. meine Abhandlung in Vidensk. Selskabs math. fys. Meddelelser I, 14 (1919).

klassischen Reaktion auftreten, liessen eine Untersuchung wenig verlockend erscheinen.

Dagegen war es aus einer Arbeit von Bodenstein und Dunant[1]) bekannt, dass der Zerfall des Karbonylchlorids autokatalytisch ist, und hier war also eine Möglichkeit, die Wirkung freier Chloratome nachweisen zu können.

Wenn die Annahme sich bestätigte, würden wir eine Stütze für die von Nernst ausgesprochene Hypothese gewinnen, dass die primäre Reaktion bei der Bildung des Chlorwasserstoffes ist:

$$Cl + H_2 = HCl + H,$$

und dass die Wirkung des Lichtes in der Spaltung des Chlormoleküls besteht. Die Bildung des Phosgens zeigt nämlich viele Analogien zur Bildung des Chlorwasserstoffes.

2. Bildung und Zerfall des Karbonylchlorids sind wiederholt der Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Ein vollständiges Literaturverzeichnis zu geben, erscheint überflüssig, da kürzlich eines von D. D. Berolzheimer[2]) veröffentlicht worden ist, nur zur Orientierung über den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse will ich folgende Arbeiten hervorheben:

Der thermische Zerfall ist von Bodenstein und Dunant[3]) nach der Strömungsmethode untersucht worden. Ihr eigentlicher Zweck war, die Gleichgewichtskonstante des Vorgangs

$$COCl_2 = CO + Cl_2$$

bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen, aber sie nahmen gleichzeitig die Gelegenheit wahr, Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit anzustellen. Es zeigte sich beim Zerfall die merkwürdige Erscheinung einer Induktionsperiode, wie man sie von früher her z. B. bei der Bildung des Chlorwasserstoffs kennt, und die Verfasser geben hierfür die einleuchtende Erklärung, dass eins der Reaktionsprodukte katalytisch wirkt, die Reaktion also autokatalytisch ist. Da die Versuche nicht in der Absicht angestellt waren, die Geschwindigkeit zu bestimmen, so geben sie natürlich keine nähere Aufklärung darüber, ob das Kohlen-

---

[1]) Bodenstein und Dunant, Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 437 (1908).

[2]) D. D. Berolzheimer, J. ind. a. engin. Chemistry **11**, 263 (1919). Das Verzeichnis ist eine Vervollständigung eines früheren von M. Loeb, Diss. Berlin, **1887**, und ist veranlasst durch die ausgedehnte Verwendung des Phosgens als Kampfgas. Es fehlt darin F. Horaks Dissertation, Berlin, 1909: „Die Dissoziation des Kohlenoxychlorids“, auf die wir zurückkommen.

[3]) Bodenstein und Dunant, Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 437 (1903).

oxyd oder das Chlor wirkt, und ebensowenig gestatten sie Schlüsse zu ziehen, in welcher Art die Konzentration des katalysierenden Stoffes die Geschwindigkeit beeinflusst.

In einer besonders viel beachteten Arbeit hat F. Weigert[1]) dieselbe Reaktion behandelt. Sein Ziel war, den Einfluss des Lichtes auf das Gleichgewicht und auf die Geschwindigkeit sowohl der Bildung wie des Zerfalls zu untersuchen, und zwar bei Temperaturen, bei denen die thermische Dissoziation nach Bodenstein und Dunant beträchtlich ist. Er kommt zu dem bemerkenswerten Ergebnis, dass Licht, das durch Glas gegangen ist, das Gleichgewicht gar nicht ändert, aber sowohl die Bildung wie die Spaltung beschleunigt.

Was die photochemische Bildung des Phosgens betrifft, so ist sie von M. Wildermann[2]) untersucht, und zwar bei gewöhnlicher Temperatur. Er hat auf seine Untersuchung viel Arbeit verwendet, aber ohne entsprechendes Resultat, was daher rührt, dass die photochemischen Theorien damals noch unentwickelt waren, und dass die kinetische Betrachtungsweise ganz hinter der thermodynamischen zurücktrat.

Bei der Auswertung der Resultate ist es unglücklich, dass die Sauerstoffkonzentration klein und vollkommen unbekannt ist, da sich der Verfasser die grösste Mühe gegeben hatte, reine Gase anzuwenden. Nach der weiter unten angeführten Abhandlung von Chapman und Gee[3]) haben wir nämlich hier einen Fall vorliegen, wo die Verhältnisse am einfachsten werden, nicht wenn die Konzentrationen der hemmenden Stoffe klein, sondern wenn sie gross sind. Wildermanns Resultat ist, dass die Geschwindigkeit ausgedrückt wird durch:

$$\frac{dC_{COCl_2}}{dt} = k\, C_{CO} \cdot C_{Cl_2},$$

ganz wie man es ohne weiteres bei der thermischen Reaktion erwarten sollte (vgl. Bodenstein)[4]).

Dyson und Harden[5]) haben besonders die Induktionsperiode untersucht, die bei der photochemischen Karbonylchloridbildung auftritt (genau wie bei der Chlorwasserstoffbildung und sicher im wesentlichen aus derselben Ursache: hemmende Verunreinigungen, die nach und nach verbraucht werden).

[1]) F. Weigert, Ann. d. Physik [4], **24**, 55 (1907).

[2]) M. Wildermann, Zeitschr. f. physik. Chemie **42**, 257 (1903).

[3]) Chapman und Gee, Journ. Chem. Soc. London **99**, 1726 (1911).

[4]) Bodenstein, Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 374 (1913).

[5]) Dyson und Harden, Journ. Chem. Soc. London **83**, 201 (1903).

Endlich haben Chapman und Gee[1]) das Verhalten des Phosgens bei Bestrahlung untersucht, sowohl unter ähnlichen Bedingungen wie Weigert[2]), als auch, des Vergleiches halber, bei gewöhnlicher Temperatur. Sie kommen zu dem merkwürdigen Resultat, dass die Einwirkung des Lichtes auf die Geschwindigkeit bei gewöhnlicher Temperatur viel grösser ist als bei höherer, und zwar in dem Grade, dass die vereinigte Wirkung von hoher Temperatur (315°) und Bestrahlung vielmals geringer ist, als von Licht allein. Allerdings geben sie selbst an, dass die Versuche sehr launisch sind, sagen aber dazu, dass gerade diejenigen, die unter Beobachtung der strengsten Vorsichtsmassnahmen durchgeführt sind, alle dieses Resultat geben.

Weiter finden sie, dass Stickoxyd *NO*, das bei gewöhnlicher Temperatur die photochemische Reaktion vollständig hindert, es auch bei erhöhter tut, dagegen ohne Einfluss auf die thermische Reaktion ist. Auch Sauerstoff hindert die thermische Reaktion nicht.

Endlich wird die thermische Reaktion nicht merkbar von der Glasoberfläche katalysiert.

3. Will man die Folgerungen dieser Resultate ziehen, so kommt man zu folgendem:

Die Phosgenbildung wird durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht beschleunigt. Da Kohlenoxyd dieses nicht absorbiert, müssen es die Chlormoleküle sein, die bei der Absorption andere Eigenschaften bekommen, so dass sie reaktionsfähiger werden und die Fähigkeit erlangen, Karbonylchlorid zu bilden. Weiter, da Licht katalytisch wirkt, das Gleichgewicht aber nicht verschiebt, und da Phosgen auch kein sichtbares Licht absorbiert, muss dieselbe Modifikation des Chlors auch den Zerfall des Phosgens beschleunigen — was sie ja nach Weigerts Versuchen auch tut.

Der Zerfall im Dunkeln bei höherer Temperatur wird nun von einem der Reaktionsprodukte beschleunigt, die Bildung also auch. Da nun die Bildung bei gewöhnlicher Temperatur nicht freiwillig, ohne Bestrahlung, vor sich geht, selbst wenn beide Bestandteile, Chlor und Kohlenoxyd, in reichlicher Menge anwesend sind, so muss man schliessen, dass der eigentliche Katalysator in beiden Fällen das freie Chloratom ist, oder wenigstens eine aktive Modifikation des Chlors, die sich aus Chlor sowohl bei Beleuchtung wie bei Erwärmung bildet.

Bei der thermischen Reaktion kann man hoffen, durch eine kinetische Untersuchung eine gewisse Aufklärung darüber zu erhalten,

---

[1]) Chapman und Gee, Journ. Chem. Soc. London **99**, 1726 (1911).

[2]) Weigert, Ann. d. Physik [4] **24**, 55 (1907).

welches der eigentliche Katalysator ist. Das ist der Gedankengang, der zu vorliegender Arbeit geführt hat.

Wenn wir davon ausgehen, dass Chapmans und Gees Resultate einwandfrei sind[1]), so kommen wir weiter zu dem Schluss, dass entweder die primäre photochemische Chloraktivierung (-Spaltung) bei hoher Temperatur weit geringer ist als bei niedriger, oder dass sekundär auf jedes primär aktivierte Chlormolekül (auf jedes entstandene Chloratom) bei hoher Temperatur weit weniger Phosgenmoleküle gebildet werden als bei niederer.

Da nach allem, was man weiss, primäre photochemische Reaktionen im allgemeinen sehr wenig von der Temperatur abhängen, erscheint die zweite Möglichkeit als bei weitem die wahrscheinlichere.

Nun hat Bodenstein[2]) gezeigt, dass die photochemische Phosgenbildung aller Wahrscheinlichkeit nach eine Kettenreaktion ist, indem ein aktiviertes Chlormolekül die Bildung von vielen Phosgenmolekülen bewirken kann; aber selbst wenn das nicht der Fall sein sollte, ist die Wirkung der höheren Temperatur leicht zu verstehen: die durch Bestrahlung aktivierten Chlormoleküle (Atome?) werden wahrscheinlich bei höherer Temperatur rascher inaktiviert und finden weniger Gelegenheit, $COCl_2$-Komplexe zur Reaktion zu bringen. Wenn die Reaktion eine Kettenreaktion ist, bietet sich folgende Erklärung für die von Chapman und Gee beobachtete Erscheinung: die Wahrscheinlichkeit, dass ein bei einer Elementarreaktion freigemachtes Atom(?) sich mit einem anderen vereinigt und dadurch inaktiviert wird, bevor es eine neue Reaktion erzeugt, wächst sehr stark mit der Temperatur, da ja die Konzentration und vielleicht auch die Reaktivität der aktiven Chlormolekeln sehr stark mit der Temperatur wächst. In beiden Fällen muss daher das Ungleichgewicht bei hoher Temperatur weniger vom Gleichgewicht abweichen als bei niedriger. Dieselbe Überlegung gilt qualitativ, auch wenn nicht gerade *Cl* der aktive Stoff sein sollte.

---

[1]) Man könnte einwenden, dass bei den sehr lichtempfindlichen Mischungen, bei denen, soweit man aus der Abhandlung erkennen kann, die erwähnte Erscheinung am meisten ausgeprägt ist (dass die Lichtempfindlichkeit bei gewöhnlicher Temperatur grösser ist als bei erhöhter), die Reaktion vielleicht schon in der nicht ganz kurzen Zeit — etwa 15 Minuten — vor sich gegangen sein kann, die dazu verwandt wurde, das Reaktionsgefäss zu füllen; aber in Anbetracht der verhältnismässig niedrigen Temperatur (315°) ist das doch kaum wahrscheinlich, ganz abgesehen davon, dass ein so erfahrener Experimentator wie Chapman sicherlich auf diese Fehlerquelle geachtet und sie ausgeschlossen haben wird, ohne es ausdrücklich zu erwähnen.

[2]) Bodenstein, Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 373 (1913).

Was endlich die erwähnte, eigentümliche Wirkung von NO betrifft, so versteht man sie leicht, wenn man bedenkt, dass ein geringer Zusatz von NO die Gleichgewichtskonzentration des aktiven Chlors (der Chloratome?) nicht merklich ändern kann, wogegen nichts hindert, dass er die Inaktivierung des bei der Lichtabsorption aktivierten Chlors (der Chloratome?) beschleunigen kann und damit die photochemische Reaktion verhindern.

4. In der vorliegenden Arbeit ist es mir nun gelungen, zu zeigen, dass die Geschwindigkeit h des Zerfalls des Karbonylchlorids, wenn sowohl die Chlor- wie die Kohlenoxydkonzentration einigermassen gross gegen die Phosgenkonzentration sind, ausgedrückt werden kann durch:

$$h = k\,(C_{COCl_2} - \xi)\sqrt{C_{Cl_2}}, \tag{1}$$

worin

$$\xi = \frac{C_{CO} \cdot C_{Cl_2}}{K},$$

und K die Gleichgewichtskonstante für den Zerfall des Karbonylchlorids ist.

Solange die betreffenden Konzentrationen klein sind, d. h. im Anfang des Versuches, treten indessen Abweichungen von der einfachen Formel auf, aber es scheint, dass diese Abweichungen teilweise eher auf eine nicht eliminierte Fehlerquelle zurückzuführen sind als auf eine wirkliche Abweichung von dem durch die Formel gegebenen Verlauf.

Aus dieser Form des Geschwindigkeitsausdruckes muss man schliessen, dass es die Chloratome sind, die auf die eine oder andere Weise die primäre Reaktion bewirken. Man kann sich die Reaktion denken:

$$Cl + COCl_2 = CO + Cl_3 \tag{2}$$

oder

$$Cl + COCl_2 = COCl + Cl_2. \tag{2a}$$

Es ist einleuchtend, dass dieser autokatalysierten Reaktion eine direkte Bildung von Chlor vorausgehen muss, da die Reaktion sonst nicht in Gang kommen könnte, wenn man von reinem Phosgen ausgeht[1]), aber ebenso klar ist, dass diese Reaktion neben der oben angeführten nicht experimentell greifbar zu sein braucht.

---

[1]) Vgl. Chr. Winther, The Photochem. Oxidation of Hydriodic acid. Vidsk. Selsk. Math. fys. Meddelelser II, 2, S. 28.

II. Eigene Versuche. Versuchsanordnung.

5. Die Reaktion wurde mittels der manometrischen Methode untersucht, in einem Apparat, der nach demselben Prinzip gebaut war, wie Warburgs Differentialozonometer. Der Apparat ist in Fig. 1 abgebildet.

Die Manometerflüssigkeit im Differenzmanometer war konzentrierte Schwefelsäure, und die Bewegungen des Meniskus wurden durch ein Mikroskop mit Okularskala beobachtet, das auf dem Schlitten eines kleinen Kathetometers angebracht war. Dadurch wurde erreicht, dass die Geschwindigkeit mit genügender prozentischer Genauigkeit in Zeitintervallen von einer Minute bestimmt werden konnte. Hierzu diente eine Sekundenuhr mit Minutenschlag. Die Druckdifferenz zwischen Reaktionsgefäss und Kompensator wurde am Kathetometer abgelesen.

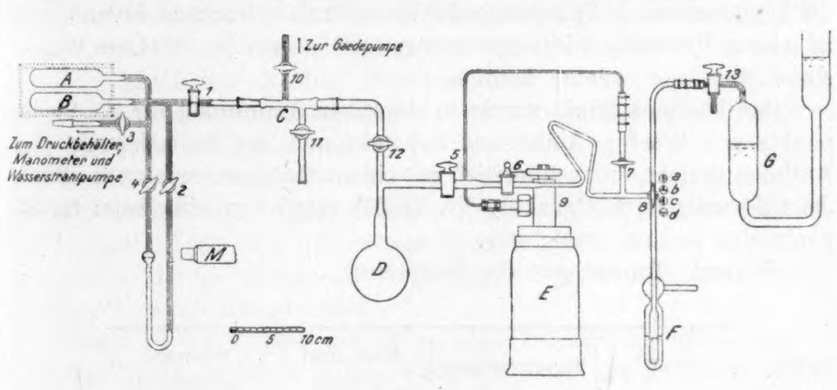


Fig. 1.

Um die Gegenreaktion so weit wie möglich einzuschränken, wurde mit einem Druck von der Grössenordnung 10 cm *Hg* gearbeitet.

Das Reaktions- und das Kompensationsgefäss (*B* und *A*, Fig. 1) wurde in einem elektrischen Ofen erwärmt, in dem die Temperatur mit einem Thermoelement gemessen wurde. Gleichzeitig diente ein Rauchthermometer als orientierendes Hilfsinstrument.

6. Von den Einzelheiten der Anordnung seien folgende angeführt:

Der angewandte Ofen bestand aus einem unglasierten Porzellanrohr, 19·5 cm lang und 7·5 cm im Durchmesser. Es war mit Nickeldraht bewickelt, Widerstand kalt 120 Ohm, das ganze nach aussen gut mit Asbest und Kieselgur isoliert.

Um einen Raum von durchweg gleichmässiger Temperatur zu erzeugen, war in das Porzellanrohr ein Stück dickwandiges Gusseisenrohr eingelegt, 15 cm lang, an den Enden mit Asbestplatten geschlossen,

die mit den notwendigen Löchern versehen waren. Der Raum ausserhalb dieser Platten wurde mit Asbestwolle (Blauasbest) gefüllt. Die Temperatur wurde einigermassen konstant gehalten, mit Hilfe eines Nernstlampenwiderstandes, wie er von Rhead und Wheeler angegeben ist[1]).

Man vermeidet auf diese Weise plötzliche Temperaturschwankungen, aber nicht die langsamen, manchmal recht grossen Änderungen.

7. Das Thermoelement war ein *Pt-Au*-Element. Die kalte Lötstelle war in Eiswasser eingetaucht, das sich in einem Dewargefäss befand.

Die Spannung wurde durch Kompensation gemessen, mit einem Spiegelgalvanometer als Nullinstrument. Die Anordnung war so, dass die kompensierende Spannung oder ein einfacher Bruchteil davon direkt an einem Präzisionsmilliamperemeter (150 Teilstriche, 100 Ohm Widerstand) abgelesen werden konnte.

Das Thermoelement wurde in derselben Anordnung für die Siedepunkte von Wasser, Anilin und Schwefel und den Schmelzpunkt von Antimon geeicht, und schliesslich mit einem Stabthermometer (0—350°, Jena-Normalglas, F. C. Jakob, Nr. 39351) verglichen, das beim Siedepunkt des Anilins richtig war.

Folgende Tabelle gibt die Resultate:

Stoff	Barometerstand	Siedepunkt in Grad	Spannung in Millivolt
Wasser . .	775·6	100·6	0·460
Anilin . . .	775·5	184·8	1·094
Schwefel . .	773·7	445·9	4·012
		Schmelzpunkt	
Antimon . .		630·7	6·803

Der Vergleich mit dem Thermometer geschah in dem elektrischen Ofen. Für Nullpunktsfehler und herausragenden Faden wurde korrigiert. Bei 322·3° wurde eine Spannung von 2·460 Millivolt abgelesen.

Nach Abschluss der Versuche wurde die EMK in kochendem Anilin bestimmt und unverändert gefunden.

Die Temperatur wurde graphisch mit Hilfe der Interpolationsformel

$$\log t = 0{\cdot}66 \log e + 2{\cdot}2503 \qquad (3)$$

[1]) Journ. Chem. Soc. **97**, 2185 (1910).

bestimmt, worin e die gemessene elektromotorische Kraft und t die Temperatur in Celsiusgraden ist.

Sie gibt folgende Werte für t:

EMK in Millivolt	t berechnet	t gefunden
2·460	322·3	322·3
4·012	444·9	445·9
6·803	631·0	630·7

8. Der Apparat selbst (Fig. 1) besteht aus dem Reaktionsgefäss B und dem Kompensator A, die nebeneinander im elektrischen Ofen liegen; sodann dem Verbindungsstück C, dem Gasometer D, der Bombe mit Karbonylchlorid E, dem Chlorgasometer G (mit konz. Schwefelsäure gefüllt) und dem Blasenzähler F (mit konz. Schwefelsäure), von dem ein Rohr ins Freie führt.

Der Kompensator A wurde vor Beginn des Versuches mit Luft gefüllt, die mit konz. Schwefelsäure getrocknet war, aus einem Behälter, der in der Figur nicht angegeben ist, und in dem der Druck mit einem Quecksilbermanometer gemessen wurde. Die Ablesung geschah mit einem Kathetometer.

Während der Füllung waren die Hähne 2 und 4 geschlossen.

Das Reaktionsgefäss wurde entweder mit Phosgen allein gefüllt (Versuchsreihe I), oder mit einer Mischung von Chlor und Phosgen (Versuchsreihe II).

In der Versuchsreihe I war das Stück rechts vom Hahn 6 ersetzt durch ein angeschmolzenes Gefäss mit flüssigem Phosgen, in dem also der Druck ständig höher als 1 Atmosphäre war.

In dieser Versuchsreihe wurde B, das vorher mit der Gaedepumpe ausgepumpt war, durch Hahn 1 aus dem Behälter D mit Phosgendampf gefüllt, der ungefähr denselben Druck hatte wie die Luft im Kompensator; der Phosgendampf war im voraus mit Hilfe der Pipette 5—6 in D eingeschlossen worden.

Der Hahn 1 wurde mit einem Minutenschlag der Uhr geöffnet und 15 Sekunden offen gehalten, um den Druck sich ausgleichen zu lassen.

In Versuchsreihe II wurde das Reaktionsgefäss B zuerst mit Chlor aus dem Gasometer G gefüllt, ebenfalls mittels der Pipette 5—6. Der Druck konnte genau nach dem Barometerstande, dem Schwefelsäureüberdruck in G und der Zahl Pipettefüllungen berechnet werden.

Hierauf wurde D mit anstossendem Rohr ausgepumpt, wurde mit Phosgendampf gefüllt wie in Reihe I und der Hahn 1 wurde zum Minutenschlag geöffnet wie dort.

Die Verunreinigungen durch die in der Figur sichtbaren Gummischlauchverbindungen versuchte ich zu vermeiden, beim Chlor durch wiederholtes Auspumpen und Füllen des Rohrteiles 6—13 mit dem Hahn 8 in Stellung b, beim Phosgen durch Auspumpen des Rohrstückes 6—8 (Hahn 8 in Stellung a) und darauffolgende Ausspülung durch Hahn 7 und 8 (d) und Blasenzähler F.

9. Nach der Füllung wurden die Hähne 2 und 4 geöffnet und das Sinken des Schwefelsäuremeniskus im Mikroskop beobachtet. Auf das Kapillarrohr war mit Kanadabalsam ein Objektglas aufgeklebt, um ein scharfes Bild zu bekommen. Wenn der Meniskus unter das Objektglas sank, wurde durch Öffnen des Hahnes 3 der Druck im Kompensator A gesteigert, worauf durch ein Kapillarrohr solange Luft in den Druckbehälter gelassen wurde, bis der Druck auf einen passenden Wert gestiegen war. Das Manometer wurde abgelesen, und der Hahn 3 wieder geschlossen.

10. Die angewandten Substanzen waren: a) Phosgen von Kahlbaum, in Versuchsreihe I aus einem zugeschmolzenen Glasrohr von 100 g, in Versuchsreihe II wie erwähnt aus einer Stahlflasche; b) Chlor, dargestellt aus Natriumbichromat und Salzsäure, in einem Glasbehälter mittels Kohlensäure und Alkohohl verdichtet und in Gasometer G übergeführt.

Der Chlorbehälter wurde natürlich nach jeder Gasometerfüllung abgeschmolzen. Die Füllung begann erst, wenn durch Absorption in Natronlauge das Chlor als luftfrei erwiesen war.

III. Die zur Berechnung der Versuche notwendigen Formeln.

11. Folgende Grössen wurden unmittelbar bestimmt: a) Die Änderung des Standes des Schwefelsäuremeniskus in der Minute, gemessen in Teilstrichen am Okularmikrometer, b) die Höhe des Schwefelsäuremeniskus, gemessen in Millimetern auf der Kathetometerskala, c) der Druck im Kompensator A und im Druckbehälter unmittelbar vor Schliessung des Hahnes 3, d) die Spannung des Thermoelementes.

Ein für allemal ist bestimmt: e) der Wert der Okularmikrometerteilstriche und f) die Höhe des Schwefelsäuremeniskus, wenn in den beiden Behältern A und B gleicher Druck herrscht, und natürlich der Rauminhalt der verschiedenen Teile des Apparates A—B mit Manometer.

Aus diesen Grössen soll die Vermehrung der Molekularkonzentration in der Minute (in Mol/Liter per Minute), die nach der Reaktionsgleichung gleich der Reaktionsgeschwindigkeit ist, und die zugehörigen Werte der Konzentration der drei Gase, Phosgen, Kohlenoxyd und Chlor, berechnet werden.

12. Berechnung der Geschwindigkeit. Wir nennen den Rauminhalt des Teiles der Gefässe A und B und zugehöriger Röhren, der sich bei der hohen Temperatur T (abs.) befindet, v_1 und v_2, und den Raum der Teile, die sich ausserhalb des Ofens bei Zimmertemperatur T_u befinden, bzw. a und b. Die Anzahl der Millimole Gas im Gefäss A und zugehörigem Rohr bis Hahn 3 nennen wir n_1 und in B n_2.

Dann ergibt eine elementare Rechnung, dass

$$n_2 = n_1 \frac{v_2 + b\frac{T}{T_u}}{v_1 + a\frac{T}{T_u}} - \frac{1.02\,\Delta}{RT}\left(v_2 + b\frac{T}{T_u}\right) \tag{4}$$

wo Δ die Differenz zwischen der im Mikroskopkathetometer abgelesenen Meniskushöhe und der Höhe ist, die man abliest, wenn die Drucke p_1 und p_2 in A und B gleich gross sind. Die drei letztgenannten Grössen sind durch die Gleichung verbunden:

$$p_2 = p_1 - 1.02\,\Delta \tag{5}$$

wo der Faktor 1.02 daher rührt, dass die Flüssigkeitsoberfläche in der Manometerkugel nicht unendlich gross gegen die Oberfläche in der Kapillare ist.

Differenziert man nach der Zeit t, so erhält man zur Berechnung der Geschwindigkeit:

$$\left.\begin{aligned}\frac{dn_2}{dt} = &-\frac{1.02}{R}\left(\frac{v_2}{T} + \frac{b}{T_u}\right)\cdot\frac{d\Delta}{dt} - \frac{1.02}{R\,T_u}\,\Delta\,\frac{db}{dt}\\ &+ \frac{n_1}{\left(v_1 + a\frac{T}{T_u}\right)^2}\left[\left(v_1 + a\frac{T}{T_u}\right)\frac{db}{dt}\cdot\frac{T}{T_u} - \left(v_2 + b\frac{T}{T_u}\right)\frac{da}{dt}\cdot\frac{T}{T_u}\right]\end{aligned}\right\} \tag{6}$$

wobei n_1 konstant ist.

Nun ist

$$a = a_0 + s_2\,\Delta \tag{7}$$

und

$$b = b_0 - s_2\,\Delta \tag{8}$$

wo s_2 der Querschnitt des Rohres b ist, und a_0, b_0 die Werte von a und b, wenn in A und B der gleiche Druck herrscht, und daher

$$\frac{da}{dt} = s_2 \cdot \frac{d\Delta}{dt} \qquad \frac{db}{dt} = -\frac{da}{dt}. \tag{9}$$

Dies eingesetzt gibt:

$$\left.\begin{aligned} \frac{dn_2}{dt} &= -\frac{1{\cdot}02}{RT} \cdot v_2 \frac{d\Delta}{dt} - \frac{1{\cdot}02}{RT_u}\left(b_0 \frac{d\Delta}{dt} - s_2 \Delta \frac{d\Delta}{dt} + s_2 \Delta \frac{d\Delta}{dt}\right) \\ &\quad - \frac{n_1}{\left(v_1 + a\frac{T}{T_u}\right)^2} \frac{da}{dt}\left(v_1 + v_2 + (a+b)\frac{T}{T_u}\right)\frac{T}{T_u} \\ &= -\frac{1{\cdot}02}{R}\left(\frac{v_2}{T} + \frac{b_0}{T_u}\right)\frac{d\Delta}{dt} \\ &\quad - \frac{p_1}{RT_u} \frac{s_2}{v_1 + a\frac{T}{T_u}}\left(v_1 + v_2 + (a+b)\frac{T}{T_u}\right)\frac{d\Delta}{dt} \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

da p_1, der Druck im Kompensator, gleich ist

$$\frac{n_1}{v_1 + a\frac{T}{T_u}} \cdot RT.$$

Endlich erhält man aus (82) durch Division mit v_2:

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{v_2} \cdot \frac{dn_2}{dt} &= -\frac{1{\cdot}02}{RT}\left(1 + \frac{b_0}{v_2} \cdot \frac{T}{T_u}\right)\frac{d\Delta}{dt} \\ &\quad - \frac{p_1}{RT_u} \cdot \frac{s_2}{v_2} \frac{v_1 + v_2 + (a+b)\frac{T}{T_u}}{v_1 + a\frac{T}{T_u}} \cdot \frac{d\Delta}{dt}. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

$\frac{1}{v^2}\frac{dn_2}{dt}$ ist die Änderung der ganzen Anzahl Moleküle, dividiert durch das Volumen des Raumes, in dem die Reaktion vor sich geht, also die in gewöhnlicher Art gemessene Reaktionsgeschwindigkeit.

Es ist nicht ganz richtig, p_1, den Druck im Kompensator, in diesen Ausdruck einzuführen, da p_1 nach der Füllung schwankt, einesteils weil die Temperatur des Ofens nicht ganz unveränderlich gehalten werden konnte, andererseits weil sich der Rauminhalt infolge der Bewegungen der Schwefelsäure ändert. Indessen geht p_1 nur in das Korrektionsglied ein, und der Fehler kann, wie eine Ausrechnung lehrt, 0·5% nicht übersteigen.

13. Die Berechnung der jeweiligen Totalmolkonzentration geschah wie folgt:

In jedem Augenblick ist

$$C_2 = \frac{p_2}{RT} = \frac{p_1}{RT} - \frac{1{\cdot}02}{RT}\Delta, \tag{12}$$

wo C_2 die gesuchte Molkonzentration in B ist.

Da p_1 hier in das Hauptglied eingeht, muss seine Variation berücksichtigt werden.

Die Ausrechnung ergibt:

$$p_1 = p_1' \frac{T}{T'} \cdot \frac{v_1 + (a_0 + s_2 \Delta')\frac{T'}{T_u}}{v_1 + (a_0 + s_2 \Delta)\frac{T}{T_u}}. \tag{12a}$$

Hier beziehen sich die gestrichenen Zeichen auf den Zustand in dem Augenblick, in dem Hahn (3) geschlossen wird. Durch Einsetzen von (12a) in (12) erhält man einen Ausdruck für C_2. Ich habe die Berechnungen so ausgeführt, dass ich C_2' nach (12) für jede Luftzufuhr in den Kompensator berechnet habe, und sodann für jede Geschwindigkeitsbestimmung $C_2 - C_2'$ nach der Formel

$$C_2 - C_2' = \frac{\Delta' - \Delta}{RT}\left(1{\cdot}02 + \frac{1}{V} \cdot s_2 \cdot \frac{T}{T_u} p_1'\right), \tag{13}$$

wo $V = v_1 + a_0 \frac{T}{T_u}$, wobei der Unterschied zwischen T und T' vernachlässigt wird.

14. Zur Berechnung des Chlordruckes diente folgendes Verfahren:

Nennt man den Inhalt des Gefässes D zwischen den Hähnen $1-10-11-5$ V_u, und den Inhalt der Pipette $5-6$ v, so erhält man:

$$p_n = B\left(1 - \left(\frac{V_u}{v + V_u}\right)^n\right)$$

wo p_n der Druck nach der n-ten Füllung ist und B der Anfangsdruck des Chlores. Zum Gebrauch wurde umgeformt in

$$\ln(1 - a) = -n \ln(1 + x)$$

$$a = \frac{p_n}{B} \qquad x = \frac{v}{V_u}$$

was in einer Reihe entwickelt gibt:

$$a + \frac{1}{2}a_2 + \frac{1}{3}a^3 \ldots = n\left(x - \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{3}x^3 - \ldots\right).$$

Da x durch Versuche bestimmt ist, findet man hieraus p_n. Wird nun Hahn 1 geöffnet, so sinkt natürlich der Druck etwas. Sei der neue Druck p, so haben wir:

$$p_0 = p\left(1 + \frac{V_1}{V_u} \cdot \frac{T_u}{T}\right)$$

wo V_1 der Rauminhalt des Reaktionsgefässes ist. Da dieser gleichfalls bekannt ist, findet man hieraus p.

V_u wurde durch Auswägung mit Wasser zu 322·1 ccm bestimmt, v durch Auswägung mit Quecksilber zu 3·135 ccm. Daraus ergibt sich $x = 0{\cdot}00974$, während eine volumenometrische Bestimmung $x = 0{\cdot}00979$ gab.

Das Verhältnis $\frac{V_i}{V_u}$ wurde durch Auswägung gleich 0·1195 gefunden, volumenometrisch 0·1192.

15. Die übrigen Konstanten des Apparates waren folgende:

Gemeinsam für beide Versuchsreihen:

Durchmesser der Kapillare im Manometer: 2·32 mm

$s_2 = 0{\cdot}0423$ ccm

$a_0 = 2{\cdot}96$ ccm (über Hahn 4: 1·31 ccm, darunter 1·65)

$b_0 = 0{\cdot}94$ „ („ „ 2: 0·52 „ , „ 0·42).

50 Teilstriche des Mikrometers entsprechen:

1·35 mm (Objektiv aa)

3·29 mm („ a_1).

In Versuchsreihe I: $v_1 = v_2 = 51{\cdot}5$ ccm, bestimmt durch Auswägung. Der Fehler überstieg nicht 10%.

Spez. Gewicht der Schwefelsäure 1·831[1]).

In Versuchsreihe II: $v_1 = 24{\cdot}1$ ccm, $v_2 = 38{\cdot}0$ ccm, bestimmt durch Ausmessung mit Wasser.

Spez. Gewicht der Schwefelsäure 1·840[1]).

Die Gefässoberfläche war in den zwei Versuchen sehr annähernd gleich. Der Unterschied im Volumen rührt daher, dass in Versuchsreihe II die Gefässe durch eine Unachtsamkeit etwas flach gedrückt worden waren, da die Temperatur einmal über das zulässige Mass stieg.

Setzt man obige Zahlenwerte in die Formeln (11) und (13) ein, so erhält man die Geschwindigkeit und den Konzentrationszuwachs als Ausdrücke der Form:

---

[1]) Bei der Berechnung wurde für alle Versuche der Faktor 7·42 zur Umrechnung von cm Quecksilber zu cm Schwefelsäure verwandt.

$$10^8 \cdot \frac{1}{v_2} \cdot \frac{dn_2}{dt} = \beta f_1$$

und

$$(C_2 - C_2') \cdot 10^4 = (\Delta' - \Delta) f_2$$

worin β den Fall im Mikromanometer in Teitstrichen per Minute bedeutet und $\Delta_1 - \Delta$ den in cm Schwefelsäure am Kathetometer abgelesenen Druckabfall seit der letzten Schliessung des Hahnes 3.

Der Faktor f_1, der der ebenso wie f_2 von p_1' abhängt, dem Druck im Kompensator A in dem Augenblick, in dem der Hahn 3 geschlossen wird, ist in der Tabelle für jede Änderung des Kompensatordruckes angegeben.

IV. Die Versuchsergebnisse.

16. Es wurden, wie erwähnt, zwei Versuchsreihen durchgeführt:

I. mit reinem Phosgen,

II. mit Gemischen von Phosgen und Chlor.

Ferner wurde ein einzelner Versuch ausgeführt, bei dem zu teilweise gespaltenem Phosgen atmosphärische Luft zugeführt wurde, um die Wirkung des Sauerstoffs zu untersuchen.

17. Die folgende Tabelle 1, Abschrift aus dem Versuchsprotokoll der Versuchsreihe II, soll den Gang eines Versuches anschaulich machen.

Weiter sind die numerischen Resultate der Versuchsreihe I in den Tabellen 2—8, die der Versuchsreihe II in den Tabellen 9—22 angeführt, während Tabelle 23 die Resultate des Versuches mit Luftzusatz gibt.

18. Die Tabellen sind folgendermassen geordnet:

In der ersten Spalte steht die Zeit in Minuten, von dem Augenblick an gerechnet, in dem Hahn 1 geöffnet wurde.

In der zweiten Spalte steht die gefundene Geschwindigkeit in Mol per Liter per Minute, multipliziert mit 10^8. Sie ist aus der Fallgeschwindigkeit des Differenzmanometers nach Gleichung (11) berechnet; der Faktor aus dieser Gleichung ist in den Tabellen vor jeder Ablesungsgruppe mit konstantem Kompensationsdruck angeführt. Mit Hilfe dieses Faktors kann man rückwärts die in Teilstrichen abgelesene Geschwindigkeit berechnen.

In der dritten Spalte steht die absolute Temperatur, berechnet aus der am Voltmeter abgelesenen Spannung nach Formel (3).

In der vierten Spalte steht die Geschwindigkeit, umgerechnet auf die für jeden Versuch bestimmte Normaltemperatur. Die Normal-

temperatur ist über jeder Versuchsreihe angegeben. Diese Umrechnung geschah mit Hilfe eines vorläufig bestimmten Temperaturkoeffizienten für die Reaktionsgeschwindigkeit.

In der fünften Spalte steht die Konzentration des Kohlenoxyds, die in Versuchsreihe I identisch mit der Chlorkonzentration ist, und die der Natur der Sache nach direkt bestimmt wurde aus dem Unterschied zwischen der Tokalkonzentration im betreffenden Zeitpunkt und der Totalkonzentration bei Beginn des Versuchs. Da die Ablesungen erst 2—4 Minuten nach Eintritt des Phosgens beginnen konnten, musste die Anfangskonzentration extapoliert werden. Die Konzentration in einem gegebenen Zeitpunkt wurde je nach der Grössenordnung bestimmt: a) bei konstanter Stellung des Mikroskopes durch Ablesung am Okularmikrometer, b) bei konstantem Kompensatordruck durch Ablesung am Mikroskopkathetometer (in cm Schwefelsäure) und endlich c) bei verändertem Kompensatordruck durch Ablesung am Quecksilbermanometer mit der nötigen Korrektion für die Höhendifferenz am Schwefelsäuremanometer [vgl. Gleichung (5)].

Aus dem bekannten Anfangsdruck von Chlor und Phosgen und der Kohlenoxydkonzentration im betreffenden Augenblick sind weiterhin die in den Tabellen angeführten Werte von C_{Cl_2} und C_{COCl_2} berechnet.

Der Anfangsdruck des Chlors wurde nach 14. (S. 111), berechnet, der Anfangsdruck des Phosgens durch Subtraktion des Chlordruckes von dem durch Extrapolation gefundenen gesamten Anfangsdruck.

Alle Konzentrationen sind in Mol per Liter angegeben und mit 10^4 multipliziert.

Endlich stehen in Spalte 7 (Versuchsreihe I) und 8 (Versuchsreihe II) die für die Wirkung der Gegenreaktion korrigierten Werte der Phosgenkonzentration $C_{COCl_2} - \xi$, wo $\xi = \frac{C_{CO} \cdot C_{Cl_2}}{K}$. K ist die Gleichgewichtskonstante der Reaktion $COCl_2 \rightleftarrows CO + Cl_2$

$$K = \frac{C_{CO} \cdot C_{Cl_2}}{C_{COCl_2}}$$

und bestimmt durch die Gleichung

$$\log K = -\frac{5850}{T} + 5{\cdot}50 \qquad (14)$$

die mit Bodenstein und Dunants Bestimmungen (loc. cit.) und mit Thomsens[1]) Wert für die Bildungswärme des Karbonylchlorids übereinstimmt, wie folgende Tabelle zeigt:

---

[1]) J. Thomsen, Thermochem. Unters. II, S. 359 ff. (Bestimmt durch die Reaktion zwischen Phosgen und Kalilauge.)

T_0 (absolut)	log K	
	gefunden	berechnet
776°	0·107—2	0·96—3
826°	0·42 —2	0·42—2
876°	0·82 —2	0·82—2

$Q_{800°}$ berechnet nach (14) 26730 cal. per Mol

$Q_{18°}$ (Thomsens Wert) 26620 „ „ „

Da die Gleichgewichtseinstellung bei höherer Temperatur leichter vor sich geht, ist die Kurve des log K durch die beiden letzten Punkte gelegt.

Schliesslich ist in Versuchsreihe I (8. Spalte) der Wert von $\frac{h}{C_{COCl_2} - \xi}$ angegeben, wo h die Geschwindigkeit von Spalte 4 ist.

19. Qualitativ war das Ergebnis der Versuche klar genug. Bei den Versuchen mit reinem Phosgen war die Geschwindigkeit im Anfang immer sehr klein, stieg mit steigendem Übersetzungsgrad bis zu einer gewissen Grenze und nahm wieder ab (vgl. Tabellen 7 und 8. Dagegen war in der Versuchsreihe II (Gemische von Chlor und Phosgen) die Geschwindigkeit gleich von Beginn des Versuches an beträchtlich. Damit ist einwandsfrei bewiesen, dass Chlor auf den Zerfall des Phosgens katalytisch wirkt.

20. In quantitativer Hinsicht waren die Resultate dagegen durchaus nicht ebenso klar. Das Ziel war ja, die Form der Geschwindigkeitsisotherme zu bestimmen und die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit zu finden.

Um die Form der Isotherme zu finden, ging ich wie folgt vor:

Da die Gleichgewichtsbedingung des Systems ist:

$$K = \frac{C_{CO} \cdot C_{Cl_2}}{C_{COCl_2}}$$

müssen Zerfalls- und Bildungsgeschwindigkeit ausgedrückt werden können durch

$$k_1 \cdot f \cdot C_{COCl_2} \text{ und } k_2 \cdot f \cdot C_{CO} \cdot C_{Cl_2}$$

wo k_1 und k_2 unabhängig von den Konzentrationen sind, während f eine Funktion der Konzentration der an der Reaktion beteiligten und anderer Stoffe sein kann; sie muss dann aber, wie leicht zu sehen, dieselbe Funktion für die beiden reziproken Reaktionen sein.

Tabelle 1. Versuch am 13. 3. 1919.

Barometerstand 759·6 mm. Überdruck im Chlorgasometer 21·4 cm Schwefelsäure. Gegendruck im Kompensator (A) 3·895 cm Quecksilber. 1 Pipetten Chlor abgemessen. In B eingeführt 1 Std. 55 Min. 0 Sek. 5 Pipetten Phosgen abgemessen. In B eingeführt 2 Std. 02 Min. 0 Sek.

Zeit	Mikrometer	Kathetometer	Am Galvanometer abgelesene Spannung in Millivolt
2 Std. 07 Min.	35·0	39·5	
2 „ 08 „	16·8	39·5	
2 „ 10 „	47·5	37·3	
2 „ 11 „	30·0	37·3	
2 „ 12 „	12·2	37·3	
2 „ 13—14 Min.			$3 \times 1{\cdot}323_5$
2 „ 15 „	48·1	35·3	
2 „ 16 „	32·1	35·3	
2 „ 17 „	16·0	35·3	
2 „ 18 „	0·2	35·3	
2 „ 19—20 Min.			$3 \times 1{\cdot}323_5$
3 „ 08 „	48·8	16·2	
3 „ 09 „	37·3	16·2	
3 „ 10 „	26·0	16·2	
3 „ 11 „	14·4	16·2	
3 „ 12 „	2·8	16·2	
3 „ 17—19 Min.			3 × 1·322
3 „ 20 „	48·2	12·5	
3 „ 21 „	37·1	12·5	
3 „ 22 „	25·9	12·5	
3 „ 23 „	15·2	12·5	
3 „ 24 „	4·5	12·5	
3 „ 25 „			3 × 1·322

Tabelle 2. Versuch am 28. 6. 1918. $T = 715°$.

Zeit vom Beginn des Versuches $t - t_0$	Geschwindigkeit h in Mol/Liter/Min. $\times 10^8$	Temperatur abs.	h umgerechnet auf T_0	$C_{Cl_2} \cdot 10^4$	$C_{COCl_2} \cdot 10^4$	$(C_{COCl_2} - \xi) \cdot 10^4$	$\frac{h}{C_{COCl_2} - \xi} \cdot 10^4$	$(C_{Cl_2} + x) \cdot 10^4$	$(C_{COCl_2} - \xi - x) \cdot 10^4$	$k \cdot 10^2$
	Faktor 9·38									
10	66·5	713·3	72·2	0·106	7·55	7·55	9·55	0·36	7·30	16·5
22·5	65·2	713·3	71·0	0·161	7·50	7·50	9·50	0·41	7·25	15·3
37	69·4	712·8	77·2	0·267	7·39	7·39	10·41	0·52	7·14	15·0
	Faktor 9·64									
250·5	118·5	713·9	124·5	2·35	5·31	5·03	24·7	2·60	4·78	*16·2*
262	118·5	713·9	124·5	2·48	5·18	4·87	25·5	2·73	4·62	*16·3*
270	123	713·9	129·5	2·54	5·12	4·80	26·9	2·79	4·55	*17·0*

$x = 0{\cdot}25$. Mittel $k = 0{\cdot}165$.

Tabelle 3. Versuch am 8. 7. 1918. $T = 715°$.

Zeit vom Beginn des Versuches $t - t_0$	Geschwindigkeit h in Mol/Liter/Min. $\times 10^8$	Temperatur abs.	h umgerechnet auf T_0	$C_{Cl_2} \cdot 10^4$	$C_{COCl_2} \cdot 10^4$	$(C_{COCl_2} - \xi) \cdot 10^4$	$\frac{h}{C_{COCl_2} - \xi} \cdot 10^4$	$(C_{Cl_2} + x) \cdot 10^4$	$(C_{COCl_2} - \xi - x) \cdot 10^4$	$k \cdot 10^2$
	Faktor 9·33									
21	63	716·3	60	0·101	9·94	9·94	6·0	0·17	9·87	14·7
31·5	93	716·8	85	0·185	9·85	9·85	8·6	0·25	9·78	16·9
46·5	120	717·3	107	0·340	9·70	9·70	11·0	0·41	9·63	17·3
69	157	717·7	138	0·628	9·41	9·41	14·7	0·70	9·34	17·7
	Eaktor 9·75									
92	201	718·5	170	0·98	9·06	9·02	18·8	1·05	8·95	*18·4*
95	211	719·0	174·2	1·04	9·04	9·00	19·3	1·11	8·93	*18·4*
114	213	719·2	174·2	1·41	8·64	8·55	20·4	1·48	8·48	*16·9*
117	211	718·9	175·2	1·46	8·61	8·52	20·6	1·53	8·45	*16·8*
167	208	718·6	175·0	2·46	7·59	7·32	24·0	2·53	7·25	*15·2*
	Faktor 9·94									
215	204	718·0	177·0	3·38	6·65	6·14	28·8	3·45	6·07	*15·7*
218	204	718·0	177·0	3·45	6·58	6·04	29·3	3·52	5·97	*15·8*
237	192	717·2	172·7	3·77	6·26	5·62	30·7	3·84	5·55	*15·9*
	Faktor 10·18									
458	85·4	719·1	70·2	6·07	3·92	2·27	30·9			
503·5	66·6	719·1	54·8	6·36	3·68	1·87	29·3			

$x = 0·07$. Mittel $k = 0·166$.

Tabelle 4. Versuch am 9. 7. 1918. $T = 720°$.

Zeit vom Beginn des Versuches $t - t_0$	Geschwindigkeit h in Mol/Liter/Min. $\times 10^8$	Temperatur abs.	h umgerechnet auf T_0	$C_{Cl_2} \cdot 10^4$	$C_{COCl_2} \cdot 10^4$	$(C_{COCl_2} - \xi) \cdot 10^4$	$\frac{h}{C_{COCl_2} - \xi} \cdot 10^4$	$(C_{Cl_2} + x) \cdot 10^4$	$(C_{COCl_2} - \xi - x) \cdot 10^4$	$k \cdot 10^2$
	Faktor 9·55									
156	161	720·5	157	1·51	6·47	6·37	24·6	1·85	6·03	19·1
159	160	720·5	156	1·52	6·46	6·36	24·6	1·86	6·02	19·0
212	166	721·5	154	2·37	5·61	5·38	28·6	2·71	5·04	18·5
219	166	721·5	154	2·47	5·51	5·26	29·2	2·81	4·92	18·7
260	153	721·8	140	3·09	4·89	4·49	31·2	3·43	4·15	18·2
267	149	721·8	137	3·17	4·81	4·39	31·1	3·51	4·05	18·0
	Faktor 9·75									
287·5	133	720·3	132	3·51	4·47	3·96	33·2	3·85	3·62	*18·5*
317·5	125	720·0	125	3·84	4·14	3·53	35·3	4·18	3·19	*19·1*
322·5	121	719·7	123	3·95	4·03	3·38	36·3	4·29	3·04	*19·5*
457·5	60·6	718·6	68·3	5·02	2·96	1·91	35·8	5·36	1·57	18·8
468·5	58·6	718·6	66·0	5·08	2·90	1·82	36·3	5·42	1·48	19·2

$x = 0·34$. Mittel $k = 0·190$.

Tabelle 5.

Versuch am 11. 7. 1918. $T = 720^{\circ}$.

Zeit vom Beginn des Versuches $t - t_0$	Geschwindigkeit h in Mol/Liter/Min. $\times 10^8$	Temperatur abs.	h umgerechnet auf T_0	$C_{Cl_2} \cdot 10^4$	$C_{COCl_2} \cdot 10^4$	$(C_{COCl_2} - \xi) \cdot 10^4$	$\frac{h}{C_{COCl_2} - \xi} \cdot 10^4$	$(C_{Cl_2} + x) \cdot 10^4$	$(C_{COCl_2} - \xi - x) \cdot 10^4$	$k \cdot 10^2$
	Faktor 8·99									
60·5	70·2	721·7	64·8	0·35	4·76	4·75	13·6	0·63	4·47	18·3
104·5	81·2	721·5	75·6	0·67	4·44	4·42	17·1	0·95	4·14	18·7
	Faktor 9·18									
183	82·9	720·3	81·7	1·28	3·83	3·76	21·7	1·56	3·48	*18·8*
193·5	84·9	720·6	81·6	1·37	3·74	3·66	22·3	1·65	3·38	*18·8*

$x = 0{\cdot}28$. Mittel $k = 0{\cdot}188$.

Tabelle 6.

Versuch am 12. 7. 1918. $T = 715^{\circ}$.

Zeit vom Beginn des Versuches $t - t_0$	Geschwindigkeit h in Mol/Liter/Min. $\times 10^8$	Temperatur abs.	h umgerechnet auf T_0	$C_{Cl_2} \cdot 10^4$	$C_{COCl_2} \cdot 10^4$	$(C_{COCl_2} - \xi) \cdot 10^4$	$\frac{h}{C_{COCl_2} - \xi} \cdot 10^4$	$(C_{Cl_2} + x) \cdot 10^4$	$(C_{COCl_2} - \xi - x) \cdot 10^4$	$k \cdot 10^2$
	Faktor 8·97									
61·5	37·6	718·2	32·3	0·173	4·02	4·02	8·0	0·31	3·88	14·9
137	49·3	718·0	42·7	0·502	3·69	3·68	11·6	0·64	3·54	15·1
203·5	54·6	717·8	47·8	0·840	3·35	3·32	14·4	0·98	3·18	15·2
	Faktor 9·15									
281	48·3	717·6	42·7	1·34	2·85	2·77	15·4	1·48	2·63	*13·4*
311·5	52·3	717·3	46·8	1·49	2·70	2·60	18·0	1·62	2·46	*14·9*
320	51·2	716·8	47·0	1·54	2·65	2·54	18·5	1·68	2·40	*15·1*
472·5	38·7	715·2	38·3	2·20	1·99	1·77	21·6	2·34	1·63	*15·3*
501	39·5	715·4	38·8	2·31	1·88	1·64	23·7	2·45	1·50	*16·5*

$x = 0{\cdot}14$. Mittel $k = 0{\cdot}150$.

Tabelle 7.

Versuch am 10. 7. 1918. $T = 710^{\circ}$.

Zeit vom Beginn des Versuches $t - t_0$	Geschwindigkeit h in Mol/Liter/Min. $\times 10^8$	Temperatur abs.	h umgerechnet auf T_0	$C_{Cl_2} \cdot 10^4$	$C_{COCl_2} \cdot 10^4$	$(C_{COCl_2} - \xi) \cdot 10^4$	$\frac{h}{C_{COCl_2} - \xi} \cdot 10^4$	$(C_{Cl_2} + x) \cdot 10^4$	$(C_{COCl_2} - \xi - x) \cdot 10^4$	$k \cdot 10^2$
	Faktor 9·87									
2·5	47	718·5	39	0·0066	13·37		3·0	0·14	13·24	8·0
3·5	52	718·5	44	0·011	13·36		3·3	0·14	13·23	8·8
4·5	59	718·5	50	0·016	13·35		3·7	0·16	13·22	9·5
5·5	66	718·5	56	0·022	13·35		4·2	0·16	13·22	10·5
6·5	69	718·5	58	0·028	13·34		4·4	0·17	13·21	10·7
7·5	72	718·5	61	0·034	13·34		4·6	0·17	13·20	11·2
8·5	77	718·5	65	0·048	13·32		4·9	0·18	13·20	11·6
22	123	718·4	104·6	0·17	13·20		7·9	0·30	13·07	14·6
38	163	718·0	141·6	0·39	12·98		10·9	0·52	12·85	15·3
43	173	717·6	153·2	0·48	12·89		11·9	0·61	12·76	15·3
	Faktor 10·13									
73	231	716·5	215	1·13	12·25	12·19	17·7	1·26	12·06	*15·9*
76	232	716·5	216	1·19	12·19	12·12	17·8	1·32	11·99	*15·7*
88	245	716·3	230	1·54	11·84	11·73	19·6	1·67	11·60	*15·3*
95·5	245	716·0	233	1·62	11·78	11·66	20·0	1·75	11·53	*15·3*
148·5	277	716·6	257	2·88	10·51	10·12	25·4	3·01	9·99	*14·8*
	Faktor 10·36									
163	284	717·2	255	3·40	9·99	9·45	27·0	3·53	9·32	*14·6*
196	273	716·0	260	4·23	9·15	8·32	31·2	4·36	8·19	*15·2*
214·5	255	716·0	243	4·63	8·75	7·79	31·2	4·76	7·66	*14·6*
225	246	715·8	236	4·87	8·51	7·40	31·9	5·00	7·27	*14·5*
	Faktor 10·59									
285	195	715·0	196	6·29	7·09	5·15	37·9	6·42	5·02	*15·4*
331·5	153	715·3	151	6·97	6·41	4·04	37·4	7·10	3·91	14·5
366	130	715·5	127	7·26	6·12	3·53	35·8	7·39	3·40	13.7
	Faktor 10·83									
469	72·6	717·0	66	8·42	4·96	1·64	40·2	8·55	1·51	14·9

$x = 0{\cdot}13$. Mittel $k = 0{\cdot}147$.

Tabelle 8.

Versuch am 16. 7. 1918. $T = 705°$.

Zeit vom Beginn des Versuches $t - t_0$	Geschwindigkeit h in Mol/Liter/Min. $\times 10^8$	Temperatur abs.	h umgerechnet auf T_0	$C_{Cl_2} \cdot 10^4$	$C_{COCl_2} \cdot 10^4$	$(C_{COCl_2} - \xi) \cdot 10^4$	$\frac{h}{C_{COCl_2} - \xi} \cdot 10^4$	$(C_{Cl_2} + x) \cdot 10^4$	$(C_{COCl_2} - \xi - x) \cdot 10^4$	$k \cdot 10^2$
	Faktor 10·11									
3·5	0	705·2	0	0	13·83		0			
4·5	4	705·2	4	0·0003	13·83		0·3			
7·0	7	705·2	7	0·001	13·83		0·5			
13	18·5	705·2	18·3	0·009	13·82		1·33			
29	41·4	704·9	41·6	0·054	13·78		3·01			
33	48·1	704·9	48·3	0·071	13·76		3·50			
43·5	56·9	704·9	57·2	0·121	13·71		4·17	0·20	13·63	9·4
122	113·3	706·4	105·7	0·751	13·08	13·05	8·09	0·83	12·97	*8·9*
	Faktor 10·53									
405	147·5	707·3	131·8	5·03	8·80	7·28	18·1	5·11	7·20	*8·1*
420	150·0	707·3	134·0	5·19	8·64	7·05	19·0	5·27	6·97	*8·4*

$x = 0·08$. Mittel $k = 0·085$.

Tabelle 9.

Versuch I am 12. 3. 1919. $T = 715°$. Objektiv *aa*.

Zeit vom Beginn des Versuches $t - t_0$	Geschwindigkeit h in Mol/Liter/Min. $\times 10^8$	Temperatur abs.	h umgerechnet auf T_0	$C_{CO} \cdot 10^4$	$C_{Cl_2} \cdot 10^4$	$C_{COCl_2} \cdot 10^4$	$(C_{COCl_2} - \xi) \cdot 10^4$	$k \sqrt{C_{Cl_2}} \, (C_{COCl_2} - \xi) \cdot 10^8$
	Faktor 10·64							
4	166	714·5	170	0·10	1·73	9·01	9·00	165·5
7	180	714·5	184·4	0·14	1·77	8·97	8·96	166·8
27	175	714·5	179	0·46	2·09	8·65	8·64	174·6
	Faktor 10·80							
43	181	714·5	185·3	0·66	2·29	8·45	8·38	177·5
90	180	714·7	182·5	1·43	3·06	7·68	7·47	182·9
95	181	714·7	183·5	1·48	3·11	7·63	7·41	183

$k = 0·140$. $\delta_0 = 0$.

Tabelle 10.

Versuch II am 12. 3. 1919. $T = 715^{\circ}$. Objektiv *aa*.

Zeit vom Beginn des Versuches $t - t_0$	Geschwindigkeit h in Mol/Liter/Mol $\times 10^8$	Temperatur abs.	h umgerechnet auf T_0	$C_{CO} \cdot 10^4$	$C_{Cl_2} \cdot 10^4$	$C_{COCl_2} \cdot 10^4$	$(C_{COCl_2} - \xi) \cdot 10^4$	$k \sqrt{C_{Cl_2}} (C_{COCl_2} - \xi) \cdot 10^8$	$\delta_0 \cdot 10^{-\varkappa (t - t_0)}$	h berechnet
	Faktor 10·80									
2·5	269	714·7	273	0·06	3·24	7·65	7·64	206	67	273
5	251·6	714·7	255	0·11	3·29	7·60	7·58	206	49	256
11	222	714·7	225	0·23	3·41	7·48	7·44	206	23	229
21	212	714·7	215	0·39	3·57	7·32	7·25	208	6·5	215
24	212	714·7	215	0·47	3·65	7·24	7·16	205	4·4	209
33	200	714·7	203	0·67	3·85	7·04	6·91	203	1·4	204
	Faktor 10·99									
96	188·5	714·7	191	1·72	4·90	5·99	5·58	185		
103	181	714·7	183·5	1·83	5·01	5·88	5·43	182·5		

$k = 0{\cdot}150$. $\delta_0 = 92$. $\varkappa = 0{\cdot}055$.

Tabelle 11.

Versuch III am 12. 3. 1919. $T = 715^{\circ}$. Objektiv *aa*.

Zeit vom Beginn des Versuches $t - t_0$	Geschwindigkeit h in Mol/Liter/Min. $\times 10^8$	Temperatur abs.	h umgerechnet auf T_0	$C_{CO} \cdot 10^4$	$C_{Cl_2} \cdot 10^4$	$C_{COCl_2} \cdot 10^4$	$(C_{COCl_2} - \xi) \cdot 10^4$	$k \sqrt{C_{Cl_2}} (C_{COCl_2} - \xi) \cdot 10^8$	$\delta_0 \cdot 10^{-\varkappa (t - t_0)}$	h berechnet
	Faktor 10·85									
4	234	714·8	236	0·08	4·76	6·28	6·26	204	30	234
11	221	714·8	223	0·22	4·90	6·14	6·09	202	18·5	221
14	214	714·8	216	0·28	4·96	6·08	6·01	200	15	215
63	177	715·0	177	1·10	5·78	5·26	4·95	178	0·5	179
68	176	715·0	176	1·18	5·86	5·18	4·84	175	0·3	175

$k = 0{\cdot}149$. $\delta_0 = 40$. $\varkappa = 0{\cdot}030$.

Tabelle 12.

Versuch am 13. 3. 1919. $T = 715^\circ$. Objektiv *aa*.

Zeit vom Beginn des Versuches $t - t_0$	Geschwindigkeit h in Mol/Liter/Min. $\times 10^8$	Temperatur abs.	h umgerechnet auf T_0	$C_{CO} \cdot 10^4$	$C_{Cl_2} \cdot 10^4$	$C_{COCl_2} \cdot 10^4$	$(C_{COCl_2} - \xi) \cdot 10^4$	$k \sqrt{C_{Cl_2}}\,(C_{COCl_2} - \xi) \cdot 10^8$	$\delta_0 \cdot 10^{-\varkappa(t - t_0)}$	h berechnet
	Faktor 10·31									
5·5	187·6	715·2	186	0·11	3·35	4·94	4·91	128·5	58	187
9	182·0	715·2	180	0·18	3·42	4·87	4·83	127·7	49	177
14·5	164·7	715·2	163	0·25	3·49	4·80	4·72	126	38	164
68	118·5	714·8	119·5	0·90	4·14	4·15	3·97	115·5	3·1	119
80	112·6	714·8	113·6	1·02	4·26	4·03	3·83	113·1	1·8	115

$k = 0{\cdot}143$. $\delta_0 = 74$. $\varkappa = 0{\cdot}020$.

Tabelle 13.

Versuch I am 14. 3. 1919. $T = 715^\circ$. Objektiv *aa*.

Zeit vom Beginn des Versuches $t - t_0$	Geschwindigkeit h in Mol/Liter/Min. $\times 10^8$	Temperatur abs.	h umgerechnet auf T_0	$C_{CO} \cdot 10^4$	$C_{Cl_2} \cdot 10^4$	$C_{COCl_2} \cdot 10^4$	$(C_{COCl_2} - \xi) \cdot 10^4$	$k \sqrt{C_{Cl_2}}\,(C_{COCl_2} - \xi) \cdot 10^8$	$\delta_0 \cdot 10^{-\varkappa(t - t_0)}$	h berechnet
	Faktor 10·51									
3	178·6	715·2	177	$0{\cdot}04_4$	1·66	7·76	7·76	150·4	36	186
5·5	178·8	715·2	177	$0{\cdot}08_2$	1·69	7·72	7·71	150·7	32	183
10·5	178·8	715·2	177	0·16	1·77	7·64	7·63	152·8	24·2	177
13·5	176·5	715·2	175	0·21	1·82	7·59	7·57	153·7	20·5	174
21·5	171·0	715·2	169	0·32	1·93	7·48	7·45	155·7	13·2	169
61	165·0	715·2	163	0·92	2·53	6·88	6·77	162·0	1·5	164
64·5	165·3	715·2	163	0·97	2·58	6·83	6·72	162·2	1·2	163

$k = 0{\cdot}150$. $\delta_0 = 43$. $\varkappa = 0{\cdot}024$.

Tabelle 14.

Versuch II am 14. 3. 1919. $T = 715^{\circ}$. Objektiv *aa*.

Zeit vom Beginn des Versuches $t - t_0$	Geschwindigkeit h in Mol/Liter/Min. $\times 10^8$	Temperatur abs.	h umgerechnet auf T_0	$C_{CO} \cdot 10^4$	$C_{Cl_2} \cdot 10^4$	$C_{COCl_2} \cdot 10^4$	$(C_{COCl_2} - \xi) \cdot 10^4$	$k\sqrt{C_{Cl_2}}\,(C_{COCl_2} - \xi) \cdot 10^8$
	Faktor 12·12							
2·5	376	715·3	370	0·08	1·69	17·57	17·56	370
4·5	389	715·3	383	0·14	1·75	17·51	17·50	375
6·5	394	715·3	388	0·21	1·82	17·44	17·42	381
12·5	404	715·3	398	0·41	2·02	17·24	17·20	396
15·5	407	715·3	401	0·51	2·12	17·14	17·09	403
	Faktor 12·59							
65·5	504	715·6	490	2·50	4·11	15·15	14·65	481
67·5	495	715·6	480	2·59	4·20	15·06	14·54	483
69·5	500	715·6	485	2·67	4·28	14·98	14·43	485

$k = 0{\cdot}162. \quad \delta_0 = 0.$

Tabelle 15.

Versuch I am 20. 3. 1919. $T = 685^{\circ}$. Objektiv *aa*.

Zeit vom Beginn des Versuches $t - t_0$	Geschwindigkeit h in Mol/Liter/Min. $\times 10^8$	Temperatur abs.	h umgerechnet auf T_0	$C_{CO} \cdot 10^4$	$C_{Cl_2} \cdot 10^4$	$C_{COCl_2} \cdot 10^4$	$(C_{COCl_2} - \xi) \cdot 10^4$	$k\sqrt{C_{Cl_2}}\,(C_{COCl_2} - \xi) \cdot 10^8$	$\delta_0 \cdot 10^{-\varkappa (t - t_0)}$	h berechnet
	Faktor 11·73									
2·5	115	689·9	86·8	0·01	1·69	13·97	13·97	55·4	43	98
4·5	118·5	689·9	89·5	0·03	1·71	13·95	13·95	55·7	40	96
9	120·2	689·7	91·9	0·07	1·75	13·91	13·90	56·2	35·7	92
28	95·3	688·3	78·9	0·26	1·94	13·72	13·66	58	21	79
92·5	66·2	685·7	63·6	0·36	2·04	13·62	13·52	59	3·4	62

$k = 3{\cdot}05 \cdot 10^{-2}. \quad \delta_0 = 52. \quad \varkappa = 0{\cdot}0122.$

Tabelle 16.

Versuch II am 20. 3. 1919. $T = 685°$. Objektiv *aa*.

Zeit vom Beginn des Versuches $t - t_0$	Geschwindigkeit h in Mol/Liter/Min. $\times 10^8$	Temperatur abs.	h umgerechnet auf T_0	$C_{CO} \cdot 10^4$	$C_{Cl_2} \cdot 10^4$	$C_{COCl_2} \cdot 10^4$	$(C_{COCl_2} - \xi) \cdot 10^4$	$k\sqrt{C_{Cl_2}}(C_{COCl_2} - \xi) \cdot 10^8$	$\delta_0 \cdot 10^{-\varkappa(t-t_0)}$	h berechnet
	Faktor 13·21									
5·5	137·4	685·1	136·5	0·06	3·37	21·17	21·15	108	29	137
13	132·0	685·1	131·1	0·14	3·45	21·09	21·03	108	23	131
30·5	120·5	685·1	119·8	0·33	3·64	20·90	20·75	109	12	121

$k = 2{\cdot}76 \cdot 10^{-2}$. $\delta_0 = 36$. $\varkappa = 0{\cdot}0159$.

Tabelle 17.

Versuch I am 15. 3. 1919. $T = 745°$. Objektiv a_1.

Zeit vom Beginn des Versuches $t - t_0$	Geschwindigkeit h in Mol/Liter/Min. $\times 10^8$	Temperatur abs.	h umgerechnet auf T_0	$C_{CO} \cdot 10^4$	$C_{Cl_2} \cdot 10^4$	$C_{COCl_2} \cdot 10^4$	$(C_{COCl_2} - \xi) \cdot 10^4$	$k\sqrt{C_{Cl_2}}(C_{COCl_2} - \xi) \cdot 10^8$
2·5	521	744·6	530	0·12	1·66	6·03	6·03	500
5	501	744·6	510	0·24	1·78	5·91	5·90	506
	Faktor 23·55							
13	517	744·8	522	0·97	2·51	5·18	5·13	523
19	514	744·8	518	1·26	2·80	4·89	4·81	518

$k = 0{\cdot}644$. $\delta_0 = 0$.

Tabelle 18.

Versuch II am 15. 3. 1919. $T = 745^\circ$. Objektiv a_1.

Zeit vom Beginn des Versuches $t - t_0$	Geschwindigkeit h in Mol/Liter/Min. $\times 10^8$	Temperatur abs.	h umgerechnet auf T_0	$C_{CO} \cdot 10^4$	$C_{Cl_2} \cdot 10^4$	$C_{COCl_2} \cdot 10^4$	$(C_{COCl_2} - \xi) \cdot 10^4$	$k\sqrt{C_{Cl_2}}(C_{COCl_2} - \xi) \cdot 10^8$	$\delta_0 \cdot 10^{-\varkappa(t-t_0)}$	h berechnet
	Faktor 22·41									
3	428	746·6	398	0·12	1·64	4·59	4·59	356	42	398
9	399	746·6	371	0·35	1·87	4·36	4·35	360	11	371
16	395	746·7	366	0·61	2·13	4·10	4·07	360	2	362
	Faktor 23·40									
56·5	304·2	747·1	277	2·11	3·63	2·60	2·44	281	0	281

$k = 0{\cdot}605$. $\delta_0 = 82$. $\varkappa = 0{\cdot}097$.

Tabelle 19.

Versuch am 21. 3. 1919. $T = 655^\circ$. Objektiv aa.

Zeit vom Beginn des Versuches $t - t_0$	Geschwindigkeit h in Mol/Liter/Min. $\times 10^8$	Temperatur abs.	h umgerechnet auf T_0	$C_{CO} \cdot 10^4$	$C_{Cl_2} \cdot 10^4$	$C_{COCl_2} \cdot 10^4$	$(C_{COCl_2} - \xi) \cdot 10^4$	$k\sqrt{C_{Cl_2}}(C_{COCl_2} - \xi) \cdot 10^8$
	Faktor 14·41							
19	28·5	650·7	36·0	0·041	3·60	26·23	26·18	26·3
48·5	25·5	625·5	29·2	0·245	3·80	26·03	25·76	26·9
85	24·0	654·1	25·2	0·435	4·00	25·84	25·35	26·9
115	28·5	653·7	30·6	0·59	4·15	25·68	24·99	27·0

$k = 0{\cdot}53 \cdot 10^{-2}$.

Tabelle 20. Versuch am 22. 3. 1919. $T = 655^\circ$. Objektiv *aa*.

Zeit vom Beginn des Versuches $t - t_0$	Geschwindigkeit h in Mol/Liter/Min. $\times 10^8$	Temperatur abs.	h umgerechnet auf T_0	$C_{CO} \cdot 10^4$	$C_{Cl_2} \cdot 10^4$	$C_{COCl_2} \cdot 10^4$	$(C_{COCl_2} - \xi) \cdot 10^4$	$k\sqrt{C_{Cl_2}}(C_{COCl_2} - \xi) \cdot 10^8$
	Faktor 14·84							
13	32·9	654·4	34·0	0·04	1·78	31·32	31·30	22·5
73	21·9	655·1	21·8	0·136	1·87	31·22	31·15	23·0
93	13·9	655·4	13·6	0·171	1·91	31·19	31·10	23·2
111	14·2	656·3	13·2	0·189	1·93	31·17	31·08	23·3
204	25·9	657·9	21·9	0·408	2·15	30·96	30·74	24·4
218	28·7	657·6	24·7	0·474	2·21	30·89	30·63	24·6 NB
305	39·1	658·4	32·2	0·702	2·44	30·66	30·23	25·5

$k = 0{\cdot}54 \cdot 10^{-2}$ aus der mit NB bezeichneten Bestimmung, die im Versuchsprotokoll mit der Bemerkung versehen ist: „diese Reihe gut".

Tabelle 21. Versuch I am 19. 3. 1919. $T = 782^\circ$. Ohne Vergrösserung.

Zeit vom Beginn des Versuches $t - t_0$	Geschwindigkeit h umgerechnet auf T_0 in Mol/Lit./Min. $\times 10^8$	$C_{CO} \cdot 10^4$	$C_{Cl_2} \cdot 10^4$	$C_{COCl_2} \cdot 10^4$	$(C_{COCl_2} - \xi) - 10^4$	$\frac{h}{C_{COCl_2} - \xi} \cdot 10^4$	$(C_{CO} + x) \cdot 10^4$	$(C_{Cl_2} + x) \cdot 10^4$	$(C_{COCl_2} - \xi - x) \cdot 10^4$	$k \cdot 10^{-2}$
	Faktor 353									
2·5	1950	0·45	1·94	4·03	4·02	485	1·13	2·62	3·32	368
3·5	1890	0·62	2·11	3·86	3·85	491	1·30	2·79	3·15	365
4·5	1790	0·78	2·27	3·70	3·68	487	1·46	2·95	2·98	354
5·5	1750	0·94	2·43	3·54	3·52	497	1·62	3·11	2·81	360
11·5	1290	1·76	3·25	2·72	2·66	485	2·44	3·93	1·95	339
12·5	1270	1·87	3·35	2·61	2·59	491	2·55	4·03	1·83	350
13·5	1160	1·98	3·47	2·50	2·49	466	2·66	4·15	1·71	338
14·5	1040	2·08	3·57	2·40	2·33	447	2·76	4·25	1·61	320
15·5	1040	2·17	3·66	2·31	2·23	466	2·85	4·34	1·51	337
	Faktor 369									
24·5	610	2·88	4·37	1·60	1·49	409	3·56	5·05	0·75	373
25·5	590	2·93	4·42	1·55	1·43	413	3·61	5·10	0·69	392
26·5	484	2·98	4·47	1·50	1·38	351	3·66	5·15	0·64	345
28·5	410	3·06	4·55	1·42	1·29	318	3·74	5·23	0·55	341
30·5[1]	357	3·15	4·64	1·33	1·19	300	3·83	5·32	0·46	353
31·5[1]	322	3·20	4·69	1·28	1·13	285	3·88	5·37	0·40	364
32·5[1]	302	3·23	4·72	1·25	1·10	274	3·91	5·40	0·37	370

$x = 0{\cdot}68 \cdot 10^{-4}$. Mittel $k = 3{\cdot}54$.

[1]) Objektio a_1, Faktor 23·3.

Tabelle 22.

Versuch II am 19. 3. 1919. Ohne Vergrösserung.

Zeit vom Beginn des Versuchs $t - t_0$	Geschwindigkeit h umgerechnet auf T_0 in Mol/Lit./Min. $\times 10^8$	$C_{CO} \cdot 10^4$	$C_{Cl_2} \cdot 10^4$	$C_{COCl_2} \cdot 10^4$	$(C_{COCl_2} - \xi) - 10^4$	$\frac{h}{C_{COCl_2} - \xi} \cdot 10^4$
	Faktor 362					
1·5	2680	0·36	1·84	5·56	5·55	483
2·5	2570	0·59	2·07	5·33	5·32	483
3·5	2570	0·81	2·29	5·11	5·09	505
4·6	2460	1·03	2·51	4·89	4·87	505
5·5	2350	1·24	2·71	4·68	4·65	505
9·5	2030	1·69	3·16	4·23	4·18	485
10·5	1900	1·86	3·34	4·06	4·00	475

Tabelle 23.

Versuch am 1. 3. 1919. $x = 0·56$.

Zeit vom Beginn des Versuches $t - t_0$	Geschwindigkeit h in Mol/Liter/Min. $\times 10^8$	Temperatur abs.	h umgerechnet auf T_0	$C_{Cl_2} \cdot 10^4$	$C_{COCl_2} \cdot 10^4$	$(C_{COCl_2} - \xi) \cdot 10^4$	$(C_{Cl_2} - x) \cdot 10^4$	$k \cdot 10^2$
2·5	57	705·8	54	1·32	9·46	9·35	0·76	6·6
4·5	70	705·8	67	1·33	9·45	9·33	0·77	8·2
6·5	74	705·8	71	1·35	9·43	9·31	0·79	8·9
11·5	76	705·8	73	1·38	9·40	9·28	0·82	8·7
19·5	76	705·8	73	1·43	9·35	9·22	0·87	8·5
54·5	87	705·8	82	1·69	9·09	8·91	1·13	8·7
75[1]								
77·5	41	705·8	40	1·87	8·91	8·70	1·31	4·0
78·5	68	705·8	66	1·88	8·90	8·68	1·32	6·6
79·5	80	705·8	76	1·88	8·90	8·68	1·32	7·6
80·5	84	705·8	80	1·89	8·89	8·67	1·33	8·0
81·5	86	705·8	82	1·90	8·88	8·66	1·34	8·2
82·5	89	705·8	85	1·90	8·88	8·66	1·34	8·5
87·5	93	705·8	90	1·97	8·81	8·57	1·41	8·8
100·0	98	705·8	94	2·08	8·70	8·43	1·52	9·0

[1]) Luft eingeführt, etwa 25 % des ursprünglichen $COCl_2$.

Die unter gegebenen Bedingungen gemessene Zerfallsgeschwindigkeit wird also

$$h = f(k_1 C_{COCl_2} - k_2 \cdot C_{CO} \cdot C_{Cl_2}) = fk_1\left(C_{COCl_2} - \frac{1}{K} C_{CO} C_{Cl_2}\right)$$
$$= f \cdot k_1 (C_{COCl_2} - \xi).$$

Die Versuche zur Bestimmung der Isotherme wurden bei Temperaturen in der Nähe von 715° abs. ausgeführt.

Um f zu finden, wurde die Grösse $\frac{h}{C_{COCl_2} - \xi}$ auf doppeltlogarithmischem Koordinatenpapier als Funktion der Chlorkonzentration eingetragen, und es zeigte sich dabei, dass sie in beiden Versuchsreihen gegen den Wert $0{\cdot}15 \sqrt{C_{Cl_2}}$ konvergiert, wenn die Kohlenoxydkonzentration Werte von der Grössenordnung 10^{-4} erreichte, im Anfang des Versuches dagegen immer grösser war. Aus der Gleichheit des Wertes in beiden Reihen folgt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit innerhalb der Versuchsfehler von der Grösse der Glasoberfläche unabhängig ist.

21. Die Resultate der Versuchsreihe I lassen sich durchgehends recht gut durch die Formel ausdrücken

$$\frac{h}{C_{COCl_2} - \xi} = k_1 \sqrt{C_{Cl_2}} + k_2. \tag{15}$$

(k_1 und k_2 haben hier nicht dieselbe Bedeutung wie oben). In Versuch 10. 7. 1918, Tabelle 7, war $k_1 = 0.14$, $k_2 = 2 \cdot 10^{-4}$.

Im Anfang muss notwendig Phosgen ohne Mitwirkung von Chlor zerfallen, man könnte sich daher gut denken, dass das Glied k_2 von einer solchen parallel laufenden Reaktion herrührt, aber die Konstante k_2 ändert sich von Versuch zu Versuch, und ist auch in den einzelnen Versuchen, mit Ausnahme der angeführten, nicht gerade gut definiert.

Als ich dieses Resultat gewonnen hatte, führte ich die Versuchsreihe II mit Gemischen von Chlor und Karbonylchlorid aus, um von Anfang an eine gut definierte Chlorkonzentration zu haben.

22. Es empfiehlt sich, zuerst näher auf die Versuche dieser Reihe einzugehen, die bei 715° angestellt wurden. Es zeigte sich, wie schon erwähnt, dass die Geschwindigkeit nicht nach der einfachen Formel (1) berechnet werden konnte.

Die Abweichungen waren derart, dass sie rasch mit der Zeit abnahmen.

Nach manchen verschiedenen Versuchen, einen brauchbaren Ausdruck zu finden, blieb ich schliesslich bei dem folgenden:

$$h = k \sqrt{C_{Cl_2}} (C_{COCl_2} - \xi) + \delta_0 \cdot 10^{-\varkappa(t - t_0)} \tag{16}$$

worin δ_0 und $\varkappa$ Konstanten sind, die indessen von Versuch zu Versuch wechseln. Die Bedeutung des zweiten Gliedes in dieser Formel ist nicht klar. Die Zahlenwerte von δ_0 und $\varkappa$ könnten darauf hindeuten, dass es sich geradezu um einen Versuchsfehler handelt. (Wasserdampf im Kompensator, herrührend von einer zu langen Gummischlauchverbindung, durch welche die trockene Luft in den Kompensator eintrat.) Das erste und zweite Glied und die daraus berechneten Werte von h sind in den Spalten 9, 10 und 11 der Tabellen angeführt.

Man sieht, dass die Konstante k recht genau aus jedem Versuch berechnet werden kann, wenn $t - t_0$ bei oder über 60′ liegt, denn dann verschwindet praktisch das Korrektionsglied.

Wir benutzen daher nur die letzten Werte der Geschwindigkeit, um k zu bestimmen. Folgende Tabelle enthält die Resultate:

Versuche bei etwa 715°.

Datum	$k \cdot 10^2$	Korrektion
12. 3. (I)	14·0	0
12. 3. (II)	15·0	0
12. 3. (III)	14·9	0
13. 3.	14·3	etwa 1·6%
14. 3. (I)	15·0	etwa 0·7%
14. 3. (II)	16·2	0

Mittel $14{\cdot}9 \cdot 10^{-2}$

Hierauf sind die Versuche bei 685° berechnet worden, unter der Voraussetzung, dass die Geschwindigkeit in derselben Weise dargestellt werden kann. Wie man sieht, verschwindet das letzte Glied hier nicht, so dass die Bestimmung von k aus diesen Versuchen weniger sicher ist.

Versuche bei etwa 685°.

Datum	$k \cdot 10^2$	Korrektion
20. 3. (I)	3·05	etwa 7%
20. 3. (II)	2·76	etwa 11%

Mittel $2{\cdot}90 \cdot 10^{-2}$

Beim Versuch den 15. 3. 1919 (Temperatur 745°) ist k und damit das erste Glied so gross gegen das Korrektionsglied, dass es ungefähr ebenso berechtigt wäre, als Wert für k das Mittel der nach der unkorrigierten Formel (1) berechneten Zahlen zu nehmen. Der Konsequenz

halber habe ich jedoch auch hier, wie bei den anderen Versuchen, nur die letzten Geschwindigkeitswerte herangezogen.

Versuche bei etwa 745°.

Datum	$k \cdot 10^2$	Korrektion
15. 3. (I)	64·4	0
15. 3. (II)	60·5	0
	Mittel $62{\cdot}5 \cdot 10^{-2}$	

Zwei Versuche, am 21. 3. und 22. 3. wurden bei 655° ausgeführt. Wie man sieht, sind die Geschwindigkeiten hier sehr klein, und zufällige Fehler können einen grossen Einfluss ausüben. Der Versuch vom 22. 3. gibt sehr variierende Werte von k, was sicher auf die an diesem Tage besonders unglücklichen atmosphärischen Verhältnisse zurückzuführen ist, abwechselnd Regen und starker Sonnenschein, vgl. unten. Aus dem Versuch vom 21.3. berechnet sich k zu etwa $0{\cdot}53 \cdot 10^{-2}$.

Endlich sind die Versuche vom 19. 3. bei etwa 782° zu besprechen. Bei der grossen Geschwindigkeit liess sich keine Vergrösserung mehr anwenden, sondern der Stand des Mikrometers musste unmittelbar in Millimeter abgelesen werden. Das geschah mit Hilfe des Mikroskopkathetometers in der Weise, dass der Teilstrich 50 des Okularmikrometers in den letzten Sekunden vom Minutenschlag der Uhr mit Hilfe der Feinschraube des Kathetometers in gleicher Höhe mit dem Meniskus verschoben wurde. Beim Schlag wurde gestoppt, und nun wurde abgelesen.

Beschränkt man sich auf die Betrachtung des Versuchs II und des ersten Teiles von Versuch I, so scheint die Reaktion noch ziemlich genau monomolekular zu verlaufen. Nimmt man dagegen den zweiten Teil des ersten Versuches hinzu, so kann keine Rede mehr davon sein, denn die Grösse

$$\frac{h}{C_{COCl_2} - \xi}$$

sinkt beträchtlich mit fortschreitender Reaktion. Die drei letzten Bestimmungen ($t = 30{\cdot}5$, $31{\cdot}5$, $32{\cdot}5$) sind mit Hilfe des Objektivs a_1 wie gewöhnlich ausgeführt und daher prozentisch recht genau, mindestens ebenso genau wie die in den Zeiten 2·3, 3·5, 4·5 und 5·5 bestimmten Geschwindigkeiten, bei denen die Fehler, die von der Ablesung herrühren, auf etwa 5 % zu schätzen sind.

Da es nun nach allen übrigen Versuchen sicher erscheinen muss, dass die Geschwindigkeit nicht mit einer höheren Potenz als 1 der Grösse $C_{COCl_2} - \xi$ wächst, so ist, um diese merkwürdigen Werte zu erklären, der nächstliegende Ausweg der, dass man annimmt, dass die angewandten Werte des Umsetzungsgrades alle zu klein waren.

In diesem Zusammenhang sei daran erinnert, dass die Anfangskonzentration immer durch Extrapolation gefunden werden muss, so dass eine solche Erklärung in jedem Fall möglich ist. Ich gehe davon aus, dass die Versuche nach der mehrerwähnten Formel (1) berechnet werden können. Dann kann man, wenn der Versuch sich über ein so grosses Konzentrationsgebiet erstreckt, eine recht gute Bestimmung der Grösse x bekommen, die zur Kohlenoxydkonzentration usw. addiert werden muss, um Übereinstimmung zu bekommen. Man findet (aus dem Versuch 5·5 und 32·5 $= t - t_0$) $x = 0{\cdot}68$. Die umgerechneten Werte von C_{CO}, C_{Cl_2} und $C_{COCl_2} - \xi$ sowie die Konstante k bestimmt aus

$$k = h\,(C_{COCl_2} - \xi - x)\sqrt{C_{Cl_2} + x} \tag{19}$$

sind in Tabelle 22 angeführt. Der Mittelwert der Konstante wird 3·54.

Da der Versuch II 19. 3. nicht lange genug ausgedehnt ist, ist es nicht möglich, die Korrektion mit hinreichender Genauigkeit zu finden und so einen zweiten, unabhängigen Wert für k bei dieser Temperatur zu erhalten.

23. Die wahrscheinlichsten Werte von k sind also nach Versuchsreihe II:

T	$k \cdot 10^2$	$k \cdot 10^2$ umgerechnet
655	0·53	0·53
685	2·90	2·95
715	14·9	15·1
745	62·5	67·6
782	354	354

Indessen muss an den Werten für 685, 715 und 745° eine kleine Korrektion angebracht werden. Der Wert der Mikrometerteilstriche wurde mit Hilfe der Kathetometerskala bestimmt; aber diese Bestimmung wird natürlich prozentisch recht ungenau (50 Teilstriche gleich 1·35 mm). Nach Abschluss der Berechnungen wurde die Bestimmung an einem Stück Stahldraht wiederholt, dessen Durchmesser mit der Mikrometerschraube gemessen wurde. Zahlreiche Ablesungen an einem bestimmten Stück ergaben 1·19 ± 0·005 mm. Die Dicke des Stahl-

drahtes wurde nun auch mit Hilfe des Mikroskopes gemessen und gefunden:

Objektiv aa 43·3 Teilstriche, 10 mm = 364 Teilstriche

Objektiv a_1 17·4 Teilstriche, 10 mm = 146 Teilstriche

Nun ist die Geschwindigkeit bei 685° und 715° (Objektiv aa) mit einem Faktor berechnet, der im Nenner die Zahl 370·5 enthält, während es 364 sein sollte. Die beiden so erhaltenen Konstanten müssen also mit 1·017 multipliziert werden.

Die Geschwindigkeit bei 745° enthält im Nenner, infolge eines Rechenfehlers, den Faktor 158·1, der nach obigem 146 sein sollte. Die erhaltene Konstante muss also mit 1·082 multipliziert werden. Die so korrigierten Konstanten stehen in der Tabelle unter der Bezeichnung „$k \cdot 10^2$ umgerechnet".

In der folgenden Tabelle sind endlich die zusammengehörenden Werte von T, $\frac{1000}{T}$ und $\log k$ zusammengestellt:

T	$\frac{1000}{T}$	$\log k$ berechnet	$\log k$ gefunden
655	1·5267	0·719—3	0·725—3
685	1·4599	0·482—2	0·470—2
715	1·3987	1·181—2	1·179—2
745	1·3423	1·825—2	1·830—2
782	1·2788	2·549—2	2·549—2

Die unter „berechnet" angeführten Werte sind nach der Formel gewonnen:

$$\log k = -\frac{11420}{T} + 15{\cdot}154. \tag{18}$$

Es sei daran erinnert, dass k hier gegeben ist durch

$$h = k\,(C_{COCl_2} - \xi)\sqrt{C_{Cl_2}}$$

wo h die Geschwindigkeit in Mol/Liter per Minute ist und $C_{COCl_2} - \xi$ die für die Wirkung der Gegenreaktion korrigierte Konzentration des Karbonylchlorids. Alle Konzentrationen sind in Mol/Liter gerechnet.

24. Um nun zu Versuchsreihe I zurückzukehren, so lassen sich ihre Resultate, wie gesagt, einigermassen durch Formel (15) wiedergeben, aber die Konstanten sind nicht gut definiert, und ausserdem gibt diese Form des Ausdruckes nur ein unvollkommenes Bild davon,

wie stark die gefundenen Werte gegen die Werte konvergieren, die nach Gleichung (18) berechnet sind.

Um den Verlauf bei einigermassen grossen Umsetzungsgraden wiederzugeben, habe ich daher dasselbe Verfahren gewählt, nach dem die Konstante des Versuches bei 782° (Reihe II) berechnet wurde.

Formell besteht diese Methode nur darin, den Ausdruck (1)

$$k = \frac{h}{\sqrt{C_{Cl_2}}} \cdot \frac{1}{C_{COCl_2} - \xi}$$

auszutauschen gegen

$$k = \frac{h}{\sqrt{C_{Cl_2} + x}\,(C_{COCl_2} - \xi - x)} \qquad (17)$$

wo C_{Cl_2} und C_{COCl_2} die durch Extrapolation auf die Zeit 0 (den Augenblick, in dem der Hahn 1 geöffnet wird) gefundenen Werte sind und x eine Grösse, die für jeden Versuch besonders bestimmt wird. Zu dieser Bestimmung habe ich zwei Ablesungen aus jeder Reihe benutzt, eine bei kleinem und eine bei grossem Umsetzungsgrad, wobei k eliminiert wird. Bei kleinem Umsetzungsgrad ist x ziemlich gut bestimmt, und so erhält man für die grossen Umsetzungsgrade jeder Reihe einen Wert von k, auf den der Fehler in der Bestimmung von x nur wenig Einfluss hat, da x unter diesen Umständen nur ein kleines Korrektionsglied bildet. In den Tabellen 2—8 sind nun die so gewonnenen Werte $C_{Cl_2} + x$ und $C_{COCl_2} - \xi - x$ zur Berechnung von k nach Gleichung (17) verwertet, und die Resultate in der 11. Spalte der Tabellen wiedergegeben. Das Mittel der auf diese Weise gefundenen k-Werte gibt das Resultat jedes Versuchs, aber um es zu bilden, sind nur die Zahlen verwendet, bei denen x nicht 10% von C_{Cl_2}, und gleichzeitig ξ nicht 30% von C_{COCl_2} übersteigt; hiermit habe ich den Einfluss etwaiger grober Fehler von x und ξ zu vermeiden getrachtet. Die zur Bildung der Mittelwerte verwandten Zahlen sind in den Tabellen kursiv gedruckt, und die gefundenen Zahlen sind praktisch identisch mit denen, die sich direkt aus den Versuchen mit grossem Umsetzungsgrad berechnen lassen.

In der folgenden Tabelle sind die gefundenen Mittelwerte k zusammengestellt und mit den nach Gleichung (17) berechneten verglichen.

Die nach dieser Formel berechneten Anfangsgeschwindigkeiten werden zu gross, und eine wirkliche physikalische Bedeutung kann man hier x kaum zuschreiben, im Gegensatz zu dem Versuche in Tabelle 21, Versuchsreihe II, 782° (vgl. S. 126). Man gewinnt nur

in x ein gewisses Mass für die Abweichung von der einfachen Formel (1).

Datum	Temperatur in Graden	$x \cdot 10^4$	$k \cdot 10^2$	
			gefunden	berechnet
16. 7. 18	705	0·08	8·6	9·0
28. 6. 18	715	0·25	16·8	14·9
8. 7. 18	715	0·07	16·9	14·9
10. 7. 18	715	0·13	14·9	14·9
12. 7. 18	715	0·14	15·2	14·9
9. 7. 18	720	0·28	19·1	19·3
11. 7. 18	720	0·34	19·3	19·3

Wenn auch die Übereinstimmung bei zwei Versuchen etwas mangelhaft ist, muss man sie doch im grossen und ganzen zufriedenstellend nennen, besonders mit Rücksicht darauf, dass der Versuch vom 28. 6. der erste vollständig durchgeführte war — nach zweien mehr übungshalber ausgeführten — und dass der Versuch vom 8. 7. bei genauerer Betrachtung an und für sich den Eindruck erweckt, mit beträchtlichen Fehlern behaftet zu sein.

25. Die in den Tabellen zusammengestellten Versuche umfassen übrigens das ganze Material, mit Ausnahme einiger weniger, die zwischen den beiden Hauptversuchsreihen in der Weise ausgeführt wurden, dass den einen Tag Phosgen bis zu einem geringen Drucke (1—2 Pipetten) in das Reaktionsgefäss eingeführt wurde, worauf der Apparat bis zum anderen Tag stehen blieb. Zu dem unterdessen teilweise zerfallenen Phosgen wurde dann eine grössere Portion hinzugefügt, und der Versuch wurde wie gewöhnlich durchgeführt. Der Zweck dieser Versuche war, die unbequeme direkte Einführung von Chlor zu vermeiden. Es gelang aber nicht, zwischen dem Zerfallgrad, der für das Gleichgewicht berechnet war, und dem aus den Druckmessungen gefundenen Übereinstimmung zu erzielen. Die Versuche waren daher zur Feststellung der Einwirkung von wechselnder Chlorkonzentration unbrauchbar. Die Unstimmigkeiten waren sicher auf Absorption während des langen Stillstandes zurückzuführen, denn der berechnete Zerfallsgrad war immer grösser als der direkt gefundene.

Nur einer dieser Versuche soll angeführt werden. Er sollte den Einfluss von Luft auf die Geschwindigkeit der Reaktion feststellen. Die Resultate sind in Tabelle 23 angeführt.

Den Tag vorher war in den Reaktionsraum 1 Pipette Phosgen eingeführt worden, darauf wurde den 1. 3. eine Füllung von 8 Pipetten

gegeben. Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde 1 Stunde lang beobachtet, darauf wurde das Gefäss D (Fig. 1) mit 10 Pipetten Luft gefüllt, der Hahn 1 wurde geöffnet und die Geschwindigkeit beobachtet.

Wie erwähnt, ist die Bestimmung des Umsetzungsgrades bei dieser Arbeitsweise unsicher; daher wurde die Berechnung der Resultate so ausgeführt, dass von den durch Druckmessung gefundenen Chlorkonzentrationen die Grösse $x = 0{\cdot}56$ abgezogen wurde. Diese Grösse ist so berechnet, dass der Versuch bei $t - t_0 = 54{\cdot}5$ den nach Formel (1) berechneten Wert k bei 705° gibt. Eine unabhängige Bestimmung von k liefert also dieser Versuch nicht.

Man sieht aus diesem Versuch, dass Luft keinen andauernden Einfluss auf die Zerfallsgeschwindigkeit hat. Scheinbar tritt in den ersten Minuten nach dem Eintritt der Luft eine Verzögerung auf, aber da man eine Wirkung im gleichen Sinne von der plötzlichen Abkühlung allein erhalten würde, kann dieser Einfluss nicht als sicher nachgewiesen gelten.

Was die Genauigkeit der Versuche betrifft, so ist sie gewiss nicht so gross, wie es nach der Tabelle S. 135 scheinen könnte.

Erstens ist, wie aus der Besprechung der Versuchsreihe II hervorgeht, die Konstante k nur in den Versuchen bei 715° und 745° prinzipiell unmittelbar bestimmt, die Berechnung der Versuche bei 782° und 685° ist dagegen unter der Voraussetzung ausgeführt, dass die Geschwindigkeit durch Gleichung (1) gegeben ist.

Zweitens sind die gemessenen Geschwindigkeiten mit zufälligen Fehlern behaftet, verursacht hauptsächlich von den Temperaturschwankungen des Ofens und des Zimmers. Dass solche auftreten, rührt daher, dass der Apparat (in Versuchsreihe II) ziemlich unsymmetrisch war, und dass der schädliche Raum im Verhältnis zum Reaktionsgefäss und Kompensator gross war.

Die Durchrechnung zeigt, dass man unter ungünstigen Umständen (grosse Temperaturschwankungen und hoher Druck im Apparat) Fehler von $5 \cdot 10^{-8}$ Mol/Liter/Minuten erwarten kann.

Hiermit verglichen sind die Fehler, die von der Ablesung des Mikromanometers herrühren können, nur klein.

Ausser diesen Fehlern treten im Anfang jedes Versuches Fehler mehr systematischer Art auf. Kontrollversuche, mit Phosgen im kalten Ofen und mit Luft im warmen Ofen, liessen erkennen, dass zu Beginn jedes Versuches reversible wie auch irreversible Prozesse vor sich gehen, hervorgerufen, so weit man aus den Versuchen schliessen

konnte, einerseits durch Absorption in der Schwefelsäure, andererseits durch Adsorption an der Gefässwand.

Bei Wiederholung der Kontrollversuche ging indessen die Wirkung dieser Prozesse stark zurück, sicherlich weil sich die Manometersäure nach und nach mit Phosgen sättigte. Ausserdem hört diese Wirkung bei jedem Versuch praktisch innerhalb 10 Minuten auf, und kann daher die Bestimmung der Geschwindigkeiten nicht gefälscht haben, die zur Berechnung der Konstanten verwandt sind. Der Fehler unmittelbar nach Versuchsbeginn kann in Versuchsreihe II $25 \cdot 10^{-8}$ Mol/Liter/Minute erreichen, in Versuchsreihe I demnach $15—20 \cdot 10^{-8}$ Mol/Liter/Minute.

Absorption im Hahnfett des Hahns 1 schien, wie ein Versuch ergab, keine Rolle zu spielen.

Es ist schon erwähnt worden, dass das Exponentialglied, das in der Berechnung der Versuchsreihe II auftritt, möglicherweise einen technischen Fehler bei der Ausführung der Versuche zuzuschreiben ist, einem Fehler, der mit der Zeit verschwindet. Daraus folgt, dass man den Geschwindigkeitsbestimmungen im Anfang eines jeden Versuches im grossen und ganzen nur wenig Bedeutung zumessen darf. Das gilt besonders von Versuchsreihe II. In Versuchsreihe I sind die Fehler infolge des grösseren Gefässinhalts kleiner.

Wenn man nunmehr die systematischen Fehler zu Beginn des Versuchs ausser Betracht lässt, so kommt man zu dem Resultat, dass die überwiegenden, zufälligen Fehler der Geschwindigkeitsbestimmung im wesentlichen von Temperaturschwankungen im Zimmer und im Ofen herrühren. Nach obigen veranschlage ich sie wie folgt:

T^0	relativer Fehler in %
655	etwa 20
685	unter 10
715	„ 5
745	„ 5
782	„ 5–10

Bei dem letzten Versuch war die Ablesungsgenauigkeit am Mikrometer kleiner als bei den übrigen.

27. Fehler in der Bestimmung der Konzentration. Von grösseren Ablesungsfehlern kann kaum die Rede sein. Dagegen kann

Absorption in der Schwefelsäure zu Beginn des Versuchs dahin führen, dass der Umsetzungsgrad zu niedrig gefunden wird.

Da die Hähne 2 und 4 bei jeder Füllung des Apparates geschlossen waren, und der Raum unter Hahn 2 also mit Karbonylchlorid gefüllt blieb, kann auch eine Desorption vorgekommen sein und der Fehler in beiden Richtungen gehen. Das macht die Bestimmung der Kohlenoxydkonzentration und in Versuchsreihe I auch der Chlorkonzentration verhältnismässig unsicher, so lange sie klein sind, während die Fehler bei einigermassen grossen Umsetzungsgraden nicht mehr ins Gewicht fallen.

Da nun also die Chlorkonzentration im Beginn des Versuchs recht schlecht definiert ist, wenn zu der reagierenden Mischung nicht von vornherein Chlor zugesetzt ist, so sind die Geschwindigkeitsbestimmungen bei kleinem Umsetzungsgrad in Versuchsreihe I aus diesem Grunde nicht sehr wertvoll. Um aber einen Vergleich mit möglichen späteren Untersuchungen zu ermöglichen, habe ich doch die Ablesungen bei kleinen Umsetzungsgraden nicht ganz aus den Tabellen weglassen wollen, und habe den Versuch vom 10. 7. 18, der den regelmässigen Verlauf zeigt, vollständig wiedergegeben.

Zusammenfassung.

Das Ergebnis dieser Untersuchung kann nun dahin zusammengefasst werden:

Der Zerfall des Karbonylchlorids geht im Intervall von 705° bis 745° abs. nach der Gleichung vor sich:

$$h = k \sqrt{C_{Cl_2}}\,(C_{COCl_2} - \xi) \qquad (1)$$

wo h die Geschwindigkeit bedeutet und k eine Konstante ist.

Die Gleichung gilt nur dann, wenn die Konzentrationen des Chlors, des Kohlenoxyds und des Phosgens von derselben Grössenordnung sind (10^{-3} — 10^{-4} Mol per Liter), oder, was bei der verwandten Methode dasselbe sagt, wenn seit dem Beginn der Reaktion eine genügende Zeit vergangen ist. Die Abweichungen im Anfang sind immer positiv, d. h. die gefundenen Geschwindigkeiten sind grösser als die nach obiger Gleichung berechneten. Ursache ist möglicherweise ein technischer Fehler der Versuchsanordnung.

Die Geschwindigkeit erfährt keinen merklichen Einfluss von einer Veränderung der relativen Glasoberfläche (Oberfläche/Volumen) im Verhältnis 50/38.

Sie wird auch von Luft nicht dauernd beeinflusst, wenn die Konzentration von Chlor und Kohlenoxyd von vornherein beträchtlich sind.

Wenn man voraussetzt, dass sich der Ausdruck der Geschwindigkeit mit der Temperatur nicht ändert, kann man k aus der Gleichung finden

$$\log k = -\frac{11420}{T} + 15{\cdot}154, \tag{18}$$

der in dem Intervall 685—782° gilt. Ein Versuch bei 655° war weniger genau, stimmt aber innerhalb der Versuchsfehler vollständig mit dem gegebenen Ausdruck.

Über das räumliche Fortschreiten photochemischer Reaktionen in Gallerten.

Von

A. Benrath und K. Schaffganz.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 5. 9. 22.)

Die für photochemische Reaktionen in Flüssigkeiten abgeleiteten Gesetzmässigkeiten beziehen sich nur auf gut durchgerührte Mischungen. Diese Bedingungen aber sind für die meisten Lichtreaktionen im Tier- und Pflanzenkörper nicht erfüllt, weil sie dort teilweise in Gallerten vor sich gehen, in welchen der Konzentrationsausgleich nur langsam stattfindet. Im Hinblick auf solche Probleme bemühten wir uns, das räumliche Fortschreiten von Lichtreaktionen in Gallerten genauer zu untersuchen.

J. Plotnikow[1]) hat die für solche Vorgänge gültige Formel

$$p = \frac{K \cdot J_0}{C} \cdot t$$

abgeleitet unter der Voraussetzung, dass die Gallerte selbst keine wirksamen Strahlen absorbiert. Mit p bezeichnet er die Strecke, um welche die Reaktion zur Zeit t in dem Reaktionsgemisch fortgeschritten ist, mit J_0 die als konstant angenommene Lichtintensität, mit C die Konzentration des lichtempfindlichen Systems, mit K eine Konstante. Bei konstanter Lichtintensität ändert sich also die zurückgelegte Strecke der Reaktionszeit direkt, der Konzentration umgekehrt proportional. Wir suchten zunächst die Gültigkeit dieser Formel an einigen geeigneten Systemen zu erproben.

[1]) J. Plotnikow, Allgemeine Photochemie, Berlin und Leipzig 1920, S. 144.

Versuche mit Eisenchlorid.

Als lichtempfindliche Mischung wurde eine gemischte Weinsäure- und Eisenchloridlösung, als Gallerte zunächst Kieselsäuregel gewählt. Nach vielen vergeblichen Versuchen erwies sich folgende Anordnung als die zweckmässigste: Aus Wasserglas und verdünnter Salzsäure wurde Kieselsäuregel ausgefällt, dieses mit der Eisenchlorid-Weinsäurelösung in einer Reibschale möglichst homogen verrieben, und der Brei in Reagenzgläser mit abgeplattetem Boden eingefüllt. Die Gläser wurden dann mit schwarzem Papier umwickelt, so dass nur der flache Boden frei blieb, und horizontal vor der Lampe befestigt, so dass der Inhalt in der Längsrichtung durchstrahlt wurde. Als Lichtquelle diente eine Quecksilberlampe. Da das gelbe Eisenchlorid bei der Reaktion mit Weinsäure entfärbt wird, so konnte man das Fortschreiten der Einwirkung messend verfolgen. Absolut scharf ist die Grenze nicht, bei einiger Übung aber gelingt es, sie bis auf ein Millimeter genau zu schätzen.

In den folgenden Tabellen sind die Ergebnisse einiger Messungen angegeben. Für jeden Versuch kamen zwei Lösungen von verschiedenem Eisengehalt zur Verwendung. Mit jeder Lösung wurden gleichzeitig mehrere Parallelbestimmungen ausgeführt.

Tabelle 1.

t	$FeCl_3 = 0·2\%$			$FeCl_3 = 0·4\%$		
	x		x ber.	x		x ber.
0·5	12	13	10	6	6	5
1	16·5	16·5	15	8	8	7·5
2	+18	+18	18·8	+9	+9	9·4
4	20	20	20	+10	+10	10
6	+20	+20	—	+11	+11	—
8	+21	+21	—	+12	+12	—
20	—	25	—	+15	+15	—

Fig. 1.

Fig. 1 gibt die Werte dieser Tabelle graphisch wieder.

Tabelle 2.

t	$FeCl_3 = 0·2\%$				$FeCl_2 = 0·4\%$			
	x			x ber.	x			x ber.
0·5	+11	+11	+11	11	7	+6	+5	5·5
1	+17	+17	+17	16·5	9	9	+8	8·3
1·5	+20	+20	20	19·3	+10	+10	+10	9·6
2	22	22	+21	22	11	11	11	11
4	+23	+23	−24	—	+11	12	−12	—
6	24	24	24	—	+12	+12	12	—

Tabelle 3.

t	$FeCl_3 = 0·3\%$				$FeCl_3 = 0·6\%$			
	x			x ber.	C			x ber.
0·5	+9	+9	+9	8·5	−5	−5	−5	5
1	13	13	13	12·8	7	+7	−9	7·5
1·5	15	16	+15	14·9	−9	−9	−10	8·8
2	16	17	16	17	10	10	10	10

Tabelle 4.

t	$FeCl_3 = 0·4\%$				$FeCl_3 = 0·8\%$			
	x			x ber.	x			x ber.
0·5	9	8	9	7·5	4	4	4	3·8
1	12	−12	12	11·3	6	−6	6	5·6
1·5	14	−14	14	13·1	7	7	7	6·6
2	15	15	15	15	−8	+7	+7	7·5
4	17	17	17	—	+8	+8	+8	—
5	18	18	18	—	—	9	9	—

In diesen Tabellen bedeutet t die Belichtungszeit in Stunden, x die entfärbte Strecke in Millimeter. Auf die Bedeutung von x ber. werden wir später eingehen.

Aus den vier angegebenen Versuchen geht deutlich hervor, dass die Breite der entfärbten Zone sich umgekehrt proportional der Eisenchloridkonzentration ändert. Es darf allerdings nicht unerwähnt bleiben, dass bei einigen Versuchen, die wir hier weglassen, diese Beziehung weniger scharf zum Ausdruck kam. Wir konnten aber diese Abweichungen daraus erklären, dass bei der angegebenen Art der Gelbereitung die Konzentration der Salzsäure etwas ungleich ausfällt,

und Salzsäure die Photoreduktion des Eisenchlorids stark verlangsamt[1]).

Übereinstimmend ergibt sich ferner aus allen Versuchen, dass die Breite der entfärbten Schicht sich nicht proportional der Zeit ändert, sondern, dass die in der Zeiteinheit umgesetzte Menge rasch bis zu einem kleinen Werte abnimmt, der dann viele Stunden hindurch konstant bleibt. Dieses Verhalten erklärt sich aus der komplexen Zusammensetzung des Quecksilberlichtes, dessen auf das Reaktionsgemisch einwirkende Strahlen zum Teil von dem Gel absorbiert, zum Teil durchgelassen werden.

Absorbiert werden die blauen und violetten Strahlen, und zwar dem Lambertschen Gesetz entsprechend. Bezeichnen wir demnach die Intensität des in das Gel eindringenden Lichtes mit J, die bei der Schichtdicke p herrschende Intensität mit J_p, so ist die Veränderung der Intensität mit der Schichtdicke

$$-\frac{dJ_p}{dp} = i \cdot J_p .$$

Integrieren wir unter der Annahme, dass, wenn $p = 0$ ist, $J_p = J$ wird, so erhalten wir

$$i = \frac{\ln J - \ln J_p}{p}$$

oder

$$i_1 = \frac{\log J - \log J_p}{p} .$$

Als Mass für J können wir die Strecke a einsetzen, um welche die Entfärbung in dem Gel mit abnehmender Geschwindigkeit bis zur Konstanz fortschreitet, für J_p die Strecke $a - x$, wenn wir unter x die zur Zeit t entfärbte Schichtbreite verstehen. Setzen wir diese Werte ein, so erhalten wir

$$i_1 = \frac{\log a - \log (a - x)}{t} ,$$

und aus den verschiedenen Versuchen ergibt sich unter Verwendung wechselnder Werte von t und x:

$$i_1 = \log 2 = 0{\cdot}30103.$$

Unter Verwendung dieses Wertes können wir die Strecken x und a berechnen; die so erhaltenen Zahlen sind in den Tabellen unter x ber. angeführt.

---

[1]) Vgl. Benrath, Zeitschr. f. wiss. Phot. **22**, 47 (1922).

Wären nur die von dem Gel absorbierbaren Strahlen auf das System von Wirkung, dann dürfte die Entfärbung nur bis zur Strecke a in das System eindringen. Da sie jedoch mit geringer aber konstanter Geschwindigkeit über a hinaus fortschreitet, so müssen noch andere Strahlen wirksam sein.

Um zu zeigen, dass tatsächlich das Gel und nicht die Reaktionsprodukte des lichtempfindlichen Systems die wirksamen Strahlen absorbiert, wurden in den Reagenzgläsern Schichten verschiedener Dicke des reinen Gels dem lichtempfindlichen System vorgelagert. Es ergab sich, dass bei Anwendung einer kleinen Gelschicht die Geschwindigkeit des Fortschreitens noch abnimmt, dass sie aber von einer bestimmten Dicke der Schicht ab konstant wird. Folgende aus einer grossen Anzahl gleichartiger herausgegriffene Tabelle gibt die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Schichtdicke des vorgelegten Gels. Die erste Kolumne enthält die mit t bezeichnete Belichtungszeit, die anderen die x-Werte in Millimeter, wenn die vorgelegte Schicht die über jeder in Millimeter angegebene Dicke hat.

Tabelle 5.

t	0	5	10	15	20
0·5	8	3·5	2	0	0
1	12	7	+4	1	0
1·5	14	9	7	2	1
2	15	+10	8	3	2
2·5	16	−12	9	4	3

Aus diesen und zahlreichen anderen Versuchen ergibt sich, dass bei einer Schichtdicke von etwa 15 mm das lineare Fortschreiten einsetzt.

Um die Konzentration der Gallerte beliebig verändern zu können, wurden mit derselben Versuchsanordnung wie mit Kieselsäure auch Versuche mit Stärke ausgeführt. Das Reaktionsgemisch wurde folgendermassen bereitet: Die Stärke wurde mit einer abgemessenen Menge warmen Wassers gut verrührt, mit der Eisenchloridlösung versetzt und hierauf im Wasserbad so lange erwärmt, bis die Masse sirupartig geworden war und klar zu werden begann. Dann wurde sie in die Reagenzgläser eingefüllt und noch so lange im Wasserbad erhitzt, bis die Gallerte völlig erstarrt war.

Zunächst wurde die Konzentration des Eisenchlorids konstant gleich 0·4 % gehalten, diejenige der Stärke dagegen gewechselt. Es

zeigte sich, dass die Reaktion sich zwar mit wachsender Konzentration verlangsamte, dass aber keine genaue Proportionalität vorlag. Ähnliches ergab sich, als die Stärkekonzentration (5 %) konstant gehalten und die Eisenchloridkonzentration verändert wurde. Tabelle 6 gibt diese Verhältnisse wieder.

Tabelle 6.

t	Stärke				$FeCl_3$			
	8% x	10% x	16% x	20% x	0·2% x	0·2% x	0·4% x	0·4% x
0·5	12	10	8	− 7	12	11	8	− 7
1	17	13	12	+ 9	15	14	− 11	10
1·5	20	15	14	11	17	+ 15	12	11
2	22	17	15	+ 12	18	17	14	13
4	—	22	—	16	22	22	20	+ 19
5	—	—	—		23	23	21	21
6	—	—	—		24	24	22	22

Dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Schichtdicke abnimmt, ist auch aus dieser Zusammenstellung deutlich zu erkennen. Sie erklärt sich auch hier aus der Fähigkeit der Gallerte, blaue Strahlen zu absorbieren. Dass aber auch die Stärke noch wirksame Strahlen durchlässt, erkennt man daran, dass innerhalb grosser Zeiträume die Reaktion langsam mit konstanter Geschwindigkeit fortschreitet. Die Stärke wirkt in dieser Hinsicht wie ein gelbes Glas, das man in den Strahlengang einschaltet, wie aus Tabelle 7 hervorgeht.

Tabelle 7.

t	Mit gelbem Glas			Ohne Glas		
	C	C	C	C	C	C
0·5	1	1	1	10	10	10
1	2	2	2	+ 13	− 14	13
1·5	− 3	+ 3	+ 3	15	− 16	15

Versuche mit Chlorwasser.

Nachdem so die Gesetzmässigkeiten festgestellt worden waren, nach denen Eisenchlorid, das sehr starke Lichtabsorption aufweist, photochemisch reduziert wird, wählten wir als zweite lichtempfindliche Substanz das Chlorwasser, welches die wirksamen Strahlen in beträchtliche Tiefe eindringen lässt. Als Gallerte wurde wieder Kiesel-

säuregel verwendet. Dieses wurde sehr schwach angesäuert, mit Chlorgas versetzt und mit Hilfe einer aus einer Flasche mit abgesprengtem Boden verfertigten Spritze in die Reagenzgläser hineingefüllt, die innen mit Pergamentpapier ausgekleidet waren, so dass nur der flache Boden freiblieb.

Nach dem Belichten wurde die Masse aus dem Reagenzglas herausgezogen und durch einen Längsschnitt in zwei Hälften geteilt. Auf die Schnittflächen wurde sodann eine Mischung von Kaliumjodid und Stärkelösung aufgetropft, welches sich an den Stellen, wo noch Chlor vorhanden ist, blau färbt. Nach einiger Übung war die Grenze ziemlich scharf festzustellen.

Ausserdem konnte man beobachten, dass nach dem Behandeln mit Jodkalium-Stärkelösung zwei gefärbte Zonen auftraten, nämlich die an die farblose anstossende hellblaue und die sich an diese anschliessende gleichmässig dunkelblaue. Die Grenzen x_1 und x_2 beider Zonen konnten gemessen werden.

Tabelle 8.

t	1. Grenze		2. Grenze		$x_2 - x_1$	$\frac{x_2 - x_1}{t}$
	x_1	$\frac{x_1}{t}$	x_2	$\frac{x_2}{t}$		
1	unscharf	—	+9	9	—	—
2	9	4·5	25	12·5	16	8
3	+12	+4	34	11·5	22	7
4	+16	+4	40	10	24	6
5	+19	3·8	50	10	31	6
6	22	3·7	57	9·5	35	6

Tabelle 9.

t	1. Grenze		2. Grenze		$x_2 - x_1$	$\frac{x_2 - x_1}{t}$
	x_1	$\frac{x_1}{t}$	x_2	$\frac{x_2}{t}$		
1	4	4	10	10	6	6
2	10	5	+22	10·1	12	6
3	15	5	+31	10	16	5·3
4	20	5	40	10	20	5
5	unscharf	—	+50	10	—	—
6	unscharf	—	60	10	—	—

Die Werte von x_1 vergrössern sich also langsamer als diejenigen von x_2, die schwach blaue Zone verbreitert sich demnach im Laufe

der Zeit. Innerhalb dieser Zone muss die Lichtreaktion vor sich gehen, die mit dem Verschwinden des Chlors ihr Ende findet.

Das Breiterwerden der Reaktionszone deutet darauf hin, dass in dem System Chlor-Wasser zwei Reaktionen mit individueller Geschwindigkeit nebeneinander verlaufen. Die befriedigendste Erklärung des Reaktionsverlaufes ist folgende.

Das in dem Chlorwasser vorhandene Chlorhydrat ist nicht lichtempfindlich. Da auch unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen Salzsäure nicht mit Sauerstoff reagiert, so lässt sich die Lichtreaktion nicht durch die Gleichung

$$2\,Cl_2 + 2\,H_2O \rightleftarrows O_2 + 4\,HCl$$

ausdrücken. Diese Gleichung erklärt auch nicht die Tatsache, dass die Zersetzung des Chlorwassers durch Chloride und Salzsäure gehemmt oder sogar zum Stillstand gebracht wird. In geringerem Masse wirken auch Schwefelsäure und Sulfate verlangsamend auf die Reaktion ein, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht, die Herr Dr. Oberbach ausgeführt hat.

Bei allen Versuchen wurden je 7·5 ccm frisch bereiteten Chlorwassers mit Wasser oder der Lösung des auf seine Wirksamkeit zu prüfenden Elektrolyten auf 15 ccm aufgefüllt, und mehrere aus demselben Glasrohr angefertigte Reagenzgläser mit solchen Gemischen beschickt, vor der Quarzlampe auf einer vertikal stehenden Holzscheibe ½ Stunde lang rotieren gelassen. Nach dem Belichten wurde das noch vorhandene Chlor mit 0·1 norm. Thiosulfat titriert.

Tabelle 10.

Chlorwasser 7·5 ccm $\cong$ 3·5 ccm $Na_2S_2O_3$	H_2SO_4 20 norm.	H_2O	$Na_2S_2O_3$	$\frac{\Delta Na_2S_2O_3}{\Delta H_2SO_4}$
7·5	0	7·5	0·15	—
7·5	1	6·5	1·3	1·15
7·5	2	5·5	2·0	0·93
7·5	3	4·5	2·7	0·9
7·5	4	3·5	3·1	0·75
7·5	5	2·5	3·3	0·63

Tabelle 11.

Chlorwasser 7·5 ccm $\cong$ 3·4 ccm $Na_2S_2O_3$	Na_2SO_4 1 norm.	H_2O	$Na_2S_2O_3$	$\frac{\Delta Na_2S_2O_3}{\Delta Na_2SO_4}$
7·5	0	7·5	0·15	—
7·5	1·5	6·0	0·6	0·3
7·5	3	4·5	0·95	0·27
7·5	6	1·5	1·3	0·2

Tabelle 12.

Chlorwasser 7·5 ccm $\cong$ 4·5 ccm $Na_2S_2O_3$	Li_2SO_4 2·5 norm.	H_2O	$Na_2S_2O_3$	$\frac{\Delta Na_2S_2O_3}{\Delta Li_2SO_4}$
7·5	0	7·5	0·7	—
7·5	3	4·5	1·8	0·37
7·5	4·5	3	2·25	0·33
7·5	7·5	0	2·5	0·24

Tabelle 13.

Chlorwasser 7·5 ccm $\cong$ 4·25 ccm $Na_2S_2O_3$	$MgSO_4$ 10 norm.	H_2O	$Na_2S_2O_3$	$\frac{\Delta Na_2S_2O_3}{\Delta MgSO_4}$
7·5	0	7·5	1·05	—
7·5	1·5	6	1·8	0·5
7·5	3	4·5	2·15	0·37
7·5	4·5	3	2·3	0·28
7·5	6	1·5	2·45	0·23

Als je 7·5 ccm einer Chlorlösung $\cong$ 5·1 ccm $Na_2S_2O_3$ mit je 7·5 ccm einer norm. Lösung von Na_2SO_4, K_2SO_4 und $MgSO_4$ versetzt, $4^3/_4$ Std. belichtet worden waren, verbrauchten sie der Reihe nach 1·75, 1·4 und 1·25 ccm $Na_2S_2O_3$. Magnesiumsulfat verzögert also die Reaktion am schwächsten, Natriumsulfat am stärksten. Man kann nun mit Bestimmtheit behaupten, dass Elektrolyte irgend welcher Art die photochemische Zersetzung des Chlorwassers hemmen. Da aber die Reaktion

$$2\,Cl_2 + 2\,H_2O = O_2 + 4\,HCl$$

nicht umkehrbar ist, so kann man nicht einsehen, wie sie durch Elektrolyte beeinflussbar sein sollte.

In einer früheren Arbeit hat der eine von uns[1]) darauf hingewiesen, dass Chloride mit dem Chlor das komplexe Ion Cl'_3 bilden können, welches vielleicht lichtbeständig sei und das Chlor vor weiterem Angriff schütze. Die Tatsache aber, dass auch Sulfate dieselbe Wirkung wie Chloride ausüben, spricht gegen diese Vermutung. Man kehrt also zweckmässig zu der Aunahme von Jakowkin[2]) zurück, dass die primäre durch das Licht nicht beeinflussbare Reaktion die hydrolytische Spaltung des Chlors im Sinne der Gleichung

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + ClOH$$

ist, die als echte Dissoziation umkehrbar und durch Elektrolyte irgend welcher Art beeinflussbar ist. Die Lichtreaktion wäre dann die Zer-

[1]) A. Benrath und H. Tuchel, Zeitschr. f. wiss. Phot. **13**, 383 (1914).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **29**, 613 (1889).

10*

setzung der unterchlorigen Säure in Chlorwasserstoff und Sauerstoff:

$$2\,ClOH = 2\,HCl + O_2,$$

die nicht umkehrbar ist. Wenn diese Zerlegung eine reine Lichtreaktion ist, dann kann man annehmen, dass sie bei konstanter Lichtstärke proportional der Zeit fortschreitet. Um dies zu prüfen, wurde die Zersetzungsgeschwindigkeit einer Lösung von unterchloriger Säure im Licht gemessen.

Die Lösung wurde nach den Angaben von A. Wohl im Dunkeln hergestellt und zur Befreiung von Chlor im Vakuum unter Luftabschluss destilliert, wobei jede Berührung mit organischer Substanz vermieden wurde. Als die Lösung vor der Quecksilberlampe belichtet wurde, entwickelten sich sofort Gasblasen, und diese Entwicklung hielt während der ersten halben Stunde an. Durch analytische Methoden konnte der Zerfall nicht verfolgt werden, wohl aber gab die Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit ein Mass für die Entstehung der Salzsäure. Weil diese mit noch unveränderter unterchloriger Säure Chlor bildet:

$$HCl + HOCl \rightleftarrows Cl_2 + H_2O,$$

so war eine Abnahme der Geschwindigkeitskonstanten k zu erwarten, als welche die für eine Minute berechnete Zunahme der Leitfähigkeit angenommen worden ist. In Tabelle 14 bedeutet ausserdem t die Belichtungszeit in Minuten, w den gemessenen Widerstand in Ohm, λ berechnet sich zu $\frac{1}{w} \cdot 10^5$.

Tabelle 14.

t	w	λ	k
0	3920	25·51	—
2	1610	62·12	18·3
4	1137	87·96	15·6
6	825	118·4	15·3
8	690	145·0	15·0
10	550	181·8	15·6
15	450	222·2	13·1
20	320	312·5	14·4
25	270	370·3	13·8
30	240	416·7	13·1
35	200	500·0	13·6

Durch die weitgehende Konstanz von k gibt sich die Zersetzung der unterchlorigen Säure als echte Lichtreaktion zu erkennen.

Ganz analog der freien Säure wurden auch die Hypochlorite durch das Licht zerlegt. Im Sinne der Gleichung

$$2\,NaOCl = 2\,NaCl + O_2$$

entsteht dabei Natriumchlorid, welches die Reaktionsgeschwindigkeit beeinträchtigt. Nach Lewis[1]) nimmt die Konstante

$$K = \frac{x}{t}$$

im Verlaufe von 15 Stunden von 2·95 bis 1·86 ab. Setzt man von vornherein Natriumchlorid zu der Lösung hinzu, so wird die Konstante auch verringert, was man den von Spencer[2]) angegebenen Werten entnehmen kann.

$$K = \frac{x}{t}$$

berechnet sich nämlich für eine Lösung ohne Zusatz zu 3·87, 3·93, 3·57, für eine solche mit geringem Zusatz von Natriumchlorid zu 3·55, 3·41, 3·30. Diese Gesetzmässigkeiten kommen deshalb bei den Abhandlungen von Lewis und Spencer nicht recht zum Ausdruck, weil diese Forscher die Konstanten nach der Gleichung der unimolekularen Reaktionen berechnen und dabei ein starkes Ansteigen der Reaktionsgeschwindigkeit finden, woraus sie auf eine Autokatalyse schliessen, während in Wirklichkeit eine Verlangsamung vorliegt.

Diese und die durch Salzsäure bewirkte völlige Hemmung der Zersetzung des Chlorwassers lässt sich aber nur dann erklären, wenn man annimmt, dass nur das Hypochlorition ClO', und nicht der undissoziierte Anteil der unterchlorigen Säure und ihrer Salze photochemisch zerlegt wird, dass also das Gleichgewicht

$$ClOH \rightleftarrows ClO' + H^{\cdot}$$

berücksichtigt werden muss. Die Zersetzung des Chlorwassers kommt also zum Stillstand, wenn die Konzentration der Bestandteile der Lösung die Bildung von Hypochlorition unmöglich macht.

Die Dunkelgleichgewichte

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + ClOH$$

und

$$ClOH \rightleftarrows ClO' + H^{\cdot}$$

werden demnach durch die Lichtreaktion:

$$2\,ClO' = 2\,Cl' + O_2,$$

die nicht umkehrbar ist, gestört. Die Gesamtreaktion:

$$2\,Cl_2 + 2\,H_2O = 4\,HCl + O_2$$

führt also zu einem gleichgewichtähnlichen Dauerzustand, der ohne die Zwischenreaktionen nicht zu erklären ist.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **101**, 2371 (1912).

[2]) Journ. Chem. Soc. **105**, 2565 (1914).

Vielleicht lässt sich auch das scheinbare dynamische Gleichgewicht, dass sich beim Erhitzen von Salicylsäure[1]) im Sinne der Gleichung

$$C_6H_4(OH)COOH = C_6H_5OH + CO_2$$

einstellt, in ähnlicher Weise durch umkehrbare Zwischenreaktionen deuten.

Dass auf das Chlorwasser nicht nur die blauen, sondern auch längerwellige Strahlen einwirken, geht daraus hervor, dass die Reaktion hinter braunem Glase mit beträchtlicher Geschwindigkeit verläuft. In derselben Zeit, in welcher eine Chlorlösung in weissem Licht zu 43·6 % versetzt wurde, verlor sie hinter einer braunen Scheibe 28·9 % ihres Chlorgehaltes.

In der mit Chlorwasser versetzten Gallerte geht die Umsetzung rasch vonstatten, und zwar ist die Geschwindigkeit nahezu dieselbe, wenn man mit weissem, blauem oder braunem Lichte bestrahlt.

Tabelle 15.

t	Ohne Scheibe		Mit brauner Scheibe	
	x	$\frac{x}{t}$	x	$\frac{x}{t}$
1	10	10	9	9
2	20	10	20	10
3	29	9·7	26	8·7
1	7	7	6	6
2	16	8	15	7·5
3	26	8·7	24	8·0
6	49	8·2	45	7·5

t	Ohne Scheibe		Mit blauer Scheibe	
	x	$\frac{x}{t}$	x	$\frac{x}{t}$
1	10	10	7	7
2	22	11	19	9·5
3	34	11·3	30	10
4	44	11	38	9·5
1	9	9	8	8
3	35	11·7	32	10·7
4	45	11·1	40	10
5	52	10·4	50	10

[1]) Baur und Orthner, Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, 75 (1916); Piazza, Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 183 (1919); Orthner, Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 220 (1919).

Die ultravioletten Strahlen der Lehmannschen U. V.-Filterlampe drangen nicht tiefer als 3—5 mm ein. Weil demnach blaues Licht einerseits sehr kräftig auf Chlorwasser einwirkt, andererseits aber die Reaktion in der Gallerte mit derselben konstanten Geschwindigkeit hinter blauen wie hinter braunen Scheiben fortschreitet, so muss man schliessen, dass die blauen Strahlen von dem Gel schon in den ersten Schichten absorbiert werden, und man nur das Fortschreiten der Reaktion im grünen Lichte misst, das wie beim Eisenchlorid proportional der Zeit verläuft.

Mit der Feststellung, dass in dem Chlorwasser nur das Hypochlorition photochemisch zerlegt wird, sind die beiden nebeneinander herlaufenden Reaktionen klargelegt, nämlich die Hydrolyse des Chlors als Dunkelreaktion und die Zersetzung des Hypochloritions als Lichtreaktion. Ob die Hydrolyse durch das Licht beeinflusst wird, konnte bisher nicht festgestellt werden, jedenfalls wird sie im Dunkeln sowohl als auch im Lichte dem Massenwirkungsgesetz entsprechend verlaufen. Da in dem System immer die dem Hydrolysengleichgewicht entsprechende Menge von unterchloriger Säure enthalten ist, so muss in der Gallerte der Beginn der helleren Zone mit konstanter, individueller Geschwindigkeit fortschreiten. Dasselbe gilt für das Ende dieser Zone, bei dem die letzten Chlormengen verschwunden sind. Daraus, dass die Zone sich verbreitert, kann man ersehen, dass die unterchlorige Säure rascher zersetzt als nachgebildet wird. Was man also bei der photochemischen Zersetzung des Chlorwassers misst, ist nicht die Geschwindigkeit der Lichtreaktion, sondern diejenige der Hydrolyse des Chlors, welche dem Massenwirkungsgesetz gehorcht. Das durch die Elektrolyte beeinflussbare Gleichgewicht ist also gar nicht das durch die Gleichung

$$2\,Cl_2 + 2\,H_2O \rightleftarrows O_2 + 4\,HCl$$

vorgetäuschte, sondern das Hydrolysengleichgewicht

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + ClOH,$$

welches im Lichte so lange durch die Zerlegung des Hypochloritions gestört wird, als dieses sich nachbilden kann.

Da bisher in Glasgefässen gearbeitet worden war, so waren die ultravioletten Strahlen bei den Versuchen zum grössten Teil ausgeschlossen. Es erschien aber im Laufe der Untersuchung von Interesse, festzustellen, wie tief die ultravioletten Strahlen in Gallerten einzudringen vermögen.

Folgende Versuchsanordnung wurde dabei gewählt. Als Lichtquelle diente die Lehmannsche U. V.-Filterlampe der Firma Zeiss. Die aus dem Doppelfilter austretenden Strahlen waren für das Auge nur noch als schwacher violetter Schimmer wahrnehmbar. Das Gel befand sich in einem rechteckigen Kästchen, dessen Vorderwand aus einer Quarzplatte bestand, und in dessen Diagonale eine senkrecht zur Grundfläche stehende photographische Platte stand. Für jedes in Anwendung gebrachte Kolloid, dessen Konzentration nach Möglichkeit geändert wurde, konnte festgestellt werden, wie weit bei bestimmter Belichtungszeit die Platte vom Entwickler angegriffen wurde. Aus dieser Strecke und der Stellung der Platte zu der Vorderfläche des Kästchens kann man die Dicke der durchstrahlten Schicht leicht berechnen. Wenn man nun annimmt, dass die bis zum Schwellenwerte der Entwicklungsfähigkeit des Bromsilbers verflossene Zeit sich der an dieser Stelle herrschenden Lichtintensität proportional verhält, dann erkennt man, dass für die meisten Gele das Lambertsche Gesetz einigermassen erfüllt ist, dass man also die Formel

$$\log t = a + b \cdot p$$

anwenden kann, in welcher t die Belichtungszeit in Sekunden, p die Dicke der durchstrahlten Schicht, a und b Konstanten bedeuten.

In folgenden Tabellen sind die Wertepaare, aus denen die Konstanten berechnet wurden, fettgedruckt.

Tabelle 16.

Stärke 10%. $a = -2$. $b = 0{\cdot}0973$.

t	$\log t$	p gef.	p ber.
2	0·3010	17·7	23·0
15	1·1761	**32·7**	32·7
30	1·4771	37·1	35·7
60	1·7782	38·9	38·9
90	1·9542	**40·7**	40·7

Tabelle 17.

Stärke 20%. $a = -0{\cdot}380$. $b = 0{\cdot}087$.

t	$\log t$	p gef.	p ber.
2	0·3010	11·5	7·8
30	1·4771	18·6	21·3
60	1·7782	**24·8**	24·8
120	2·0792	28·3	28·3
240	2·3802	**31·8**	31·8

Tabelle 18.

Gelatine 5 %. $a = -0.669$. $b = 0.099$.

t	$\log t$	p gef.	p ber.
2	0·3010	10·6	9·5
30	1·4771	21·2	21·5
60	1·7782	**24·8**	24·8
120	2·0792	28·3	27·8
240	2·3802	**30·9**	30·0

Tabelle 19.

Gelatine 10 %. $a = -2.636$. $b = 0.334$.

t	$\log t$	p gef.	p ber.
2	0·301	7·9	8·8
30	1·477	**12·3**	12·3
60	1·778	13·2	13·2
120	2·079	14·1	14·1
240	2·380	**15·0**	15·0

Tabelle 20.

Schweinefett $t = a + bp$.

t	p gef.	p ber.
2	7·0	7·4
30	**8·8**	8·8
60	10·6	10·9
120	14·1	12·7
240	17·7	17·8
360	**23·0**	23·0
480	28·3	28·1

Aus der Tatsache, dass die Schwärzung der Platte nicht logarithmisch, sondern linear fortschreitet, erkennt man, dass das Fett die ultravioletten Strahlen nur wenig absorbiert.

Tabelle 21.

Sol von Hühnereiweiss $a = -1.681$. $b = 0.099$.

t	$\log t$	p gef.	p ber.
2	0·3010	20·4	20·2
30	1·4771	**31·9**	31·9
60	1·7782	35·4	34·9
120	2·0795	**38·0**	38·0
240	2·3802	40·7	41·0

Als Ergebnis der oben beschriebenen Versuche ist deutlich erkennbar, dass tierische und pflanzliche Gele für ultraviolette Strahlen bis zu einer Tiefe von etwa 4 cm durchlässig sind. Dass die kurzwelligen Strahlen trotzdem nicht in den tierischen Körper eindringen, liegt an der äusserst geringen Durchlässigkeit des Koriums. Herr Professor Heiderich stellte uns ein von einer frischen Leiche zwischen Hüfte und Arm abpräpariertes Stück Menschenhaut zur Verfügung, das bei unserer Versuchsanordnung selbst bei zwanzig Minuten andauernder Belichtung für ultraviolette Strahlen völlig undurchlässig war. Ausser dieser sehr dicken Haut prüften wir ein Stück eines unteren Augenlides, unter welchem nach einer Belichtungszeit von vier Minuten die Platte völlig geschwärzt war. Völlig undurchlässig ist also das Korium nicht, so dass das Licht in dünne Schichten desselben eindringen und die dort befindlichen Blutgefässe erreichen kann. Im ganzen aber muss man die geringe Durchlässigkeit der Lederhaut für ein Abwehrmittel gegen ultraviolette Strahlen halten.

Die Pflanzen verhalten sich individuell. Einigen sind ultraviolette Strahlen bis zu gewissem Grade erwünscht, anderen sind sie schädlich[1].

Zusammenfassung.

Das räumliche Fortschreiten photochemischer Reaktionen in Gallerten wurde untersucht. Wenn die Gallerte die wirksamen Strahlen absorbiert, dann schreitet die Reaktion dem Lambertschen Gesetze entsprechend fort. Absorbiert die Gallerte die wirksamen Strahlen nicht merklich, dann verläuft das Fortschreiten der Zeit proportional.

Bei den Versuchen über die Zersetzung des Chlorwassers konnte gezeigt werden, dass die lichtempfindliche Komponente das Hypochlorition ist.

Die Durchlässigkeit organischer Gallerten für ultraviolette Strahlen wurde als beträchtlich erkannt, während die tierische Lederhaut als äusserst wenig durchlässig anzusehen ist.

---

[1]) Ursprung: Ber. d. d. bot. Ges. **35**, 44, 385 (1917); **36**, 82, 99 (1918); Dhéré, Compt. rend. **155**, 653 (1912); Schanz, Ber. d. d. bot. Ges. **37**, 1 (1919).

Bonn, Chem. Institut der Universität.

Bücherschau.

Organische Molekülverbindungen von P. Pfeiffer. (Chemie in Einzeldarstellungen Band XI.) XII und 328 Seiten. Verlag von F. Enke, Stuttgart 1922. Preis geh. M. 135.—.

Wollte man die geschichtliche Entwicklung der Anschauungen, die der chemischen Systematik zugrunde liegen, aus der Art ableiten, wie sie sich jeweils zu einem bestimmten Erscheinungsgebiet gestellt haben, könnte man kaum ein geeigneteres finden, als das der organischen Molekülverbindungen. Historisch ist es gewiss reizvoll, dass die Molekülverbindungen, nachdem sie durch die grossartige Entwicklung einer Systematik, in der sie keinen Raum fanden, ganz in den Hintergrund gedrängt worden waren, der Ausgangspunkt einer neuen Betrachtungsweise wurden, die langsam, aber unaufhaltsam, immer weitere Gebiete der Chemie erobert.

Während dies bis vor kurzem vor allem für die anorganische Chemie galt, deutet die Entwicklung der letzten Zeit darauf hin, dass nun auch die organische Chemie von dieser Bewegung erfasst ist, und das vorliegende Buch stellt zweifellos einen grossen Fortschritt in dieser Richtung dar.

Es ist gewiss kein Zufall, dass bisher überhaupt keine systematische Darstellung der organischen Molekülverbindungen vorlag. Tatsächlich nehmen die Molekülverbindungen in der organischen Chemie eine ganz andere Stellung ein als in der anorganischen, wo die Zahl der durch die alte Valenzlehre befriedigend dargestellten Verbindungen verhältnismässig klein und ein Vernachlässigen der Molekülverbindungen unmöglich ist. In der organischen Chemie wurde dagegen immer wieder versucht, die Molekülverbindungen so weit als möglich einer Betrachtungsweise unterzuordnen, die sich bei den anderen Verbindungen bewährt hatte. Im Gegensatz hierzu zielen die in dem vorliegenden Buch vertretenen Anschauungen dahin, viele Verbindungen als Molekülverbindungen zu deuten, die man bisher allgemein strukturchemisch auffasste.

Der Inhalt des Buches gliedert sich in vier Abschnitte: Allgemeine Theorie der Molekülverbindungen, Anorganisch-organische Molekülverbindungen, Rein organische Molekülverbindungen, Über den Mechanismus chemischer Reaktionen. Der erste Abschnitt gibt zunächst eine kurze sehr klare Einführung in die Wernersche Theorie, in dem letzten Kapitel „Weiterer Ausbau der Koordinationslehre“ werden aber schon die Anschauungen dargelegt, die dann in den folgenden Abschnitten durchgeführt werden. Der Leser ist also durch den ersten Abschnitt in die Lage versetzt, das Buch auch als Nachschlagewerk zu benutzen. Damit soll nicht etwa gesagt sein, dass sich das Buch nicht zum fortlaufenden Lesen eigne. Es ist dem Verf. gelungen, in das bisher so unübersichtliche Gebiet Ordnung zu bringen, und so erhält man nie den Eindruck ermüdender Aufzählung, sondern stets den anregender Entwicklung. Dabei stehen die Anschauungen des Verf., dessen Arbeiten bekanntlich viel zur theoretischen Durchdringung des Gebietes beigetragen haben, naturgemäss im Vordergrund; es werden aber die Ansichten anderer Forscher eingehend berücksichtigt und mit wohltuender Objektivität erörtert.

Das Buch bietet auch dem Physikochemiker eine Fülle des Interessanten. Es sei hier besonders auf den letzten Abschnitt hingewiesen, dessen Kapitel: Molekülverbindungen als Zwischenstufen bei chemischen Reaktionen und Katalytische Reaktionen vor allem die Aufmerksamkeit des Kinetikers verdienen.

Die Bedeutung dieses Buches reicht weit über die einer zusammenfassenden Monographie hinaus. Es ist nicht schwer, vorauszusagen, dass es der Forschung einen starken Antrieb geben wird. *Halban.*

Radioaktivität und die neueste Entwicklung der Lehre von den chemischen Elementen von K. Fajans. Vierte Auflage. XI und 137 Seiten. Sammlung Vieweg, Heft 45. F. Vieweg & Sohn A. G., Braunschweig 1922.

Die früheren Auflagen wurden schon an dieser Stelle besprochen. Die vierte Auflage weist gegenüber der dritten grössere Änderungen auf, in denen sich die rasche Entwicklung des Gebietes wiederspiegelt. Wie der Verf. betont, hat sich nun der Schwerpunkt des Interesses von der Erforschung der natürlichen Radioaktivität einerseits nach dem Studium der künstlichen Zertrümmerung der Atome, andererseits nach der Erforschung der Isotopen verschoben. Dementsprechend werden diese Dinge jetzt viel eingehender behandelt. Ferner ist ein Kapitel über die Zusammensetzung der Atomkerne aufgenommen. Der Verf. gelangt im Anschluss an die Anschauungen von L. Meitner und Harkins zu dem Satz, dass „Atomarten, deren Kerne solche negative Elektronen enthalten, die keinem Neutralteil angehören, unstabil sind".

In der Frage, ob Isotope als verschiedene Elemente oder als verschiedene Arten eines Elementes bezeichnet werden sollen, hat sich der Verf. jetzt dem zuletzt genannten Standpunkt angeschlossen. Man kann der Begründung, dass „in terminologischen Fragen die Verständigung wichtiger als die persönliche Ansicht ist" nur zustimmen.

Dass der Verf. die Mühe einer so gründlichen Umarbeitung nicht gescheut hat, trotzdem seit dem Erscheinen der letzten Auflage nur ein Jahr verstrichen ist, verdient den Dank aller, denen er durch seine Darstellung den besten Weg in dieses wunderbare Gebiet eröffnet. *Halban.*

Leitfaden der quantitativen Analyse von Dr. F. Hahn. 230 Seiten. Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig. Preis geh. M. 50.—, geb. M. 60.—.

Von jedem Buch über quantitative Analyse muss man erwarten, dass, ausgehend von der Tatsache, dass es absolut genaue Bestimmungen nicht gibt, es als selbstverständlich betrachtet wird, Daten über die Genauigkeit und die Fehlerquellen der geschilderten Methoden zur Verfügung zu stellen. Bei einem Leitfaden wie dem vorliegenden, ist dies jedoch besonders aus erzieherischen Gründen einfach unerlässlich. Es ist deshalb zu bedauern, dass sich der Verfasser mit Ausdrücken, wie „völlig ausreichend" und „genügender Genauigkeit" usw. begnügt.

Dem speziellen Charakter des Buches als Leitfaden für Studierende entsprechend, wird einmal das rein Handwerkliche vorgeführt und zum anderen eine Auswahl von Methoden besprochen. Das erstere ist breit ausgeführt, und das ist nur zu begrüssen, weil auf diese Weise eine weitgehende Entlastung der Lehrkräfte ermöglicht wird. Einzelheiten von grösserer Wichtigkeit wären hier noch einzufügen: so das Reinigen durch Zentrifugieren, genaue Temperaturangaben über die Heizmittel (der Normannofen fehlt ganz), Verwendung von Wägebüretten und Membranfiltern. Im Kapitel über Reinigung der Substanzen bei Besprechung der Verunreinigungen wäre das usw. durch posi-

tive Angaben zu ersetzen, z. B. über H_2O_2, das vielfach als Oxydationsmittel in Vorschlag gebracht wird und das nach den Erfahrungen des Referenten stets Fluorsilikat enthält. NH_3 wird wohl allgemein vor der Verwendung destilliert, so dass eine Prüfung auf Reinheit sich erübrigt. Im zweiten Teil hat der Verfasser die übliche Form der Lehrbücher beibehalten, indem er die Elemente nacheinander bespricht. (In der Massanalyse ist natürlich nach Methoden geordnet, bis auf die Tüpfelmethode, die sehr dürftig behandelt ist.) Dem Referenten erscheint dies nicht ganz konsequent. Es ist doch offenbar zweckmässiger, wenn auch in der Gewichtsanalyse Zusammengehöriges in bestimmten Kapiteln zusammengefasst sich vorfindet — also Hydroxydfällungen, Sulfidfällungen usw. — Dann erscheinen natürlich viele Elemente mehrfach; andererseits ergibt sich eine Vereinfachung in der wichtigen — leider nicht durchgeführten — Besprechung der Fehlerquellen; die ja vielfach in den Gruppen ähnlich sind, z. B. die durch Adsorptionen. — Zu den verschiedenen Methoden wäre noch zu bemerken: Die Titrationsmethode durch Leitfähigkeitsmessungen ist nur kurz erwähnt; die Elektroanalyse ist methodisch ungenügend gekennzeichnet. Das ausgezeichnete Hilfsmittel der *Hg*-Kathode ist nicht berücksichtigt. Die Kennzeichnung der Nephelometermethode ist falsch (vgl. Richards). Die Methode der Wasserbestimmung lässt zu wünschen übrig. Durch Erwärmen auf 100° kann man allgemein keine Wasserbestimmung ausführen. Es erscheint auch unerlässlich, dass die stufenweise Abgabe des Wassers verfolgt wird, und erst bei Abgabe eines entsprechenden Diagramms kann die Aufgabe als erledigt angesehen werden.

In der Massanalyse wird die Theorie von Bjerrum mit allen ihren weitgehenden Vernachlässigungen entwickelt.

Auf die vielen Einzelheiten in den Arbeitsvorschriften einzugehen, ist hier nicht möglich und aus den im Anfang erwähnten Gründen auch nicht nötig. *M. Kröger.*

Die Wasserstoffionenkonzentration. Ihre Bedeutung für die Biologie und die Methoden ihrer Messung von Prof. Dr. Leonor Michaelis. Zweite völlig umgearbeitete Auflage. Teil 1: Die theoretischen Grundlagen. 262 Seiten mit 32 Figuren im Text. Jul. Springer, Berlin 1922. Preis geh. M. 69.—.

Dieses Buch enthält viel mehr als der Titel aussagt; die erste Hälfte ist eigentlich eine kurze theoretische Darstellung der Lehre von der elektrolytischen Dissoziation mit vornehmlicher Berücksichtigung der elektromotorischen Kraft von Konzentrationsketten und der Indikatorenmethode für Wasserstoffionen, die zweite Hälfte wendet sich den biologisch interessanten Spezialfällen zu. Es ist trotz seines verhältnismässig geringen Umfanges sehr gründlich und mit bemerkenswerter Selbständigkeit abgefasst und gibt zu Bedenken nur wenig Anlass. Von derartigen Stellen sei nur das Missverständnis erwähnt, dass das gewöhnliche Massenwirkungsgesetz, wenn man es nicht auf Konzentrationen, sondern auf Drucke bezieht, für beliebig hohe Drucke „thermodynamisch streng“ ableitbar sei. Dies ist nicht richtig, da ja die „thermodynamische“ Ableitung irgendeine empirische Beziehung bezüglich der Partialdrucke oder Partialkonzentrationen erfordert und demnach für hohe Drucke ebensowenig die bekannte für kleine Drucke geltende Form behält wie für hohe Konzentrationen. Weiterhin ist es auch nicht richtig (S. 77), dass Ostwald das Verdünnungsgesetz der Elektrolyte empirisch gefunden hat; sondern er hat es gleich bei der ersten Anwendung ausführlich theoretisch begründet. Diese nicht besonders wichtigen Fälle mögen genügen. In der Hauptsache ist das Buch, das auch die „modernen“ Theorien der Elektrolytgleichgewichte eingehend berücksichtigt und als der „klassischen“ wesentlich überlegen darstellt — eine Ansicht, die der Berichterstatter

nicht teilt — sachlich einwandfrei und kann sehr empfohlen werden. Ob es dem Mediziner und Biologen, für die es in erster Linie bestimmt ist, nicht gleich etwas zuviel zumutet, müssen diese selbst durch den Gebrauch herausfinden. *C. D.*

Einführung in die Mathematik für Biologen und Chemiker von Prof. Dr. Leonor Michaelis. Zweite erweiterte und verbesserte Auflage. 318 Seiten mit 117 Figuren. Jul. Springer, Berlin 1922. Preis geh. M. 147.—.

Das Buch führt den Leser von den elementaren Grundlagen der Mittelschule bis zu den Differentialgleichungen und der Wahrscheinlichkeitsrechnung. Dass auch diese in der Neuauflage durch einen verhältnismässig umfangreichen Abschnitt berücksichtigt ist, begründet der Verf. in richtiger Erkenntnis der Sachlage mit der zunehmenden Wichtigkeit, die sie nicht nur für die Fehlerlehre, sondern auch für die moderne Entwicklung der Molekularkinetik und der Lehre von den biologischen Variationen hat. Die sehr gewandte und klare Darstellung, welche fast automatisch überall auf die möglichen Fragen und Bedenken des Lernenden Rücksicht nimmt, wird durch zahlreiche Diagramme in zweckmässiger Weise unterstützt und führt bei jedem gewonnenen Resultat sofort auf praktisch gewählte Aufgaben, in denen, wie dies schon Nernst und Schönfliess, Mellor und andere in mathematischen Büchern vorbildlich durchgeführt haben, und wie es die pädagogisch zweckmässig verfahrenden Amerikaner heute sehr häufig tun, die Anwendung gerade auf solche Beispiele erfolgt, welche dem Benutzer des Buches für sein Fach von Bedeutung sind. Eine weitere Vermehrung solcher Anwendungen in späteren Auflagen dürfte von Nutzen sein.

Wenn der Verf. im Vorwort in bescheidener Weise hervorhebt, dass „Auswahl und Darstellung unter dem kombinierten Einfluss verschiedenartiger Lehrbücher entstanden sind", so darf hier wohl noch hinzugesetzt werden, dass er die weitere Verarbeitung für seinen Spezialzweck in sehr geschickter Weise vorgenommen hat. Das Buch verdient demnach Biologen und Chemikern zum Studium sehr empfohlen zu werden.

C. D.

The Properties of elektrically conducting systems by Charles A. Kraus, professor of chemistry in Clark University. American Chemical Society monograph series. 415 Seiten mit 70 Figuren. The Chemical Catalog Company, New York 1912. Preis 4·50 Dollar.

Dieser Band ist ein weiterer Teil der vortrefflichen Monographiesammlung, die im Auftrage der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft herausgegeben wird und bezüglich deren bereits früher (Bd. **101**, 176) allgemeine Mitteilungen gemacht worden sind. Auch diesmal ist als Verfasser ein bekannter Spezialist des behandelten Gebietes gewählt worden, so dass man mit günstigem Vorurteil an das Studium des Buches herangeht und diese Meinung auch bestätigt findet.

Zunächst werden die allgemeinen Begriffe und theoretischen Grundauffassungen der elektrischen, speziell elektrolytischen Stromleitung entwickelt, ferner Ionenhypothese, Überführungszahl und Ostwaldsches Verdünnungsgesetz. Hierauf folgt das Tatsächliche der Stromleitung in Verbindung mit den Einflüssen des Lösungsmittels, der Viskosität und Temperatur. Nach einer Diskussion der Natur der Elektrizitätsträger folgen homogene und heterogene Ionengleichgewichte, sodann andere Eigenschaften der Elektrolytlösungen, die mit ihrer Leitfähigkeit in Zusammenhang gebracht werden können. Hiernächst folgt das wichtige Kapitel, in welchem die bekannten Anomalien der Elektrolyt-

lösungen und die zu deren Beseitigung aufgestellten neuen Theorien behandelt werden. Der Sachverhalt wird zwar verhältnismässig kurz, aber doch klar und, was besonders hervorzuheben ist, mit wohlbegründeter Kritik dargestellt. Nach der Besprechung der Leitung in reinen Stoffen und geschmolzenen Salzen schliesst ein Kapitel über metallische Leitung das ganze Werk ab. Als Ganzes betrachtet, liegt hier eine sehr gute Darstellung unserer gegenwärtigen Kenntnis dieses wichtigen Problems vor, deren Wert nicht dadurch vermindert wird, dass man gelegentlich dem Verf. nicht ganz zustimmen kann. Dagegen muss hervorgehoben werden, dass die nichtamerikanische Literatur, besonders die deutsche, nicht immer in dem durch die Sache gebotenen Masse berücksichtigt ist und infolgedessen Fragen noch offen gslassen werden müssen, die bereits beantwortet sind. *C. D.*

Mitteilungen aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Eisenforschung zu Düsseldorf. Herausgegeben von Fritz Wüst. 3. Band, 1. Heft. Verlag Stahleisen m. b. H. Düsseldorf 1921.

Das Heft enthält 6 Aufsätze.

1. „Das Bassetverfahren“ von Fritz Wüst. Nach Besprechung früherer Versuche, schmiedbares Eisen direkt zu erzeugen, wird das Verfahren von Basset (1920) kritisch besprochen. Es wird nachgewiesen, dass der Ofen Bassets im wesentlichen schon in einem älteren Patent beschrieben ist, und dass das Verfahren mit den bisher gebräuchlichen kaum konkurrieren kann.

2. „Mikroskopische Untersuchungen der oolitischen Braunjuraerze von Wasseralfingen in Württemberg mit besonderer Berücksichtigung der Aufbereitungsmöglichkeit“ von Hans Schneidersohn. Die bei Wasseralfingen vorkommenden Erze werden eingehend beschrieben unter Beifügung zahlreicher mikroskopischer Bilder und mit andern oolitischen Eisenerzen im Jura Mitteleuropas verglichen.

3. „Über den Einfluss des Höhenunterschieds und der Entfernung zwischen Generatoren und Öfen im Martinbetriebe“ von Eduard Maurer und Rolf Schröter. Im 1. Teil wird die Theorie der Generatorheizung eingehend besprochen, im experimentellen 2. Teil werden Messungen an einem Ofen gebracht. Die Verfasser kommen zu dem Schluss, dass die Leitung zwischen Generator und Ofen kurz und einfach sein soll. Der Auftrieb der Gase ist zwar nicht von entscheidender Bedeutung. Es ist jedoch nicht zweckmässig, die Generatoren höher anzuordnen als nötig.

4. „Über das Sintern von Eisenerzen“ von Kurt Endall. Der Sintervorgang ist wichtig für das Stückigmachen feiner Eisenerze. Zwecks Bestimmung der Sintertemperatur führte nur die Messung von Schwindung und Porosität zu brauchbaren Ergebnissen. Der Eintritt der Sinterung macht sich durch einen Knick in der bis dahin stetig verlaufenden Änderung von Schwindung und Porosität geltend. Der Eintritt der zwischen den Stoffen Fe_2O_3; CaO; SiO_2 zum Teil schon im festen Zustand eintretenden Reaktion wurde durch Löslichkeitsbestimmungen festgestellt.

5. „Die Atomanordnung des Eisens in austenitischen Stählen“ von Fritz Werner. Die Untersuchung geschah nach dem Verfahren von Debye-Scherrer. Für α-Eisen wurde ein kubisch-raumzentrisches Gitter, für γ-Eisen ein flächenzentrisches gefunden; die Arbeiten von Hull und Westgren wurden also bestätigt. Wird Austenit durch Abkühlen in flüssiger Luft zum Teil in Martensit verwandelt, so enthält dieser das Eisen in α-Form. Auch durch Kaltbearbeitung austenitischer Stähle entsteht α-Eisen,

was durch Röntgendiagramm nachgewiesen wird. Die Umwandlung eines Stahls in Troostit beim Anlassen wird atomistisch als Änderung des γ-Eisens in α-Eisen über eine Stufe geringer Korngrösse aufgefasst.

6. Über Kaltrecken und Ausglühen von Kupfer-Zinklegierungen" von Friedrich Körber und Philipp J. H. Wieland. Untersucht wird der Einfluss von verschieden starkem Kaltrecken und nachfolgender Wärmebehandlung auf die Eigenschaften dreier Messinglegierungen: A 72% *Cu*, 28% *Zn*; B 63% *Cu*, 37% *Zn*; C 60% *Cu*, 40% *Zn*. Studiert wird 1. der Einfluss des Kaltwalzens auf die ausgeglühten Legierungen, 2. der Einfluss der Wärmebehandlung auf die kaltgereckten Legierungen. Bestimmt werden Elastische und Festigkeitseigenschaften, Härte, Kerbzähigkeit, Gefüge und Korngrösse. Die Legierungen zeigen „Kalthärtung". In bezug auf die Eigenschaften siehe Original. Die Rekristallisation erfolgt bei allen zwischen 250° und 280°. Auch hier muss in bezug auf Einzelheiten auf das Original verwiesen werden. Das Gefüge zeigt beim Anlassen bis auf 200° keine Veränderung. Der Beginn der Umbildung ist im Schliff schon bei Temperaturen wahrzunehmen, bei denen die sprunghafte Eigenschaftsänderung noch nicht einsetzt.

V. F.

Berichtigung

zu der Notiz: „Über das Verhältnis der Dolezalekschen Lösungstheorie zu der von Planck" von H. Cassel.

Eine Unterredung mit Herrn Professor O. Stern überzeugte mich davon, dass in meiner unter obigem Titel[1] ausgeführten Überlegung ein Fehler stecken müsse: Dies ist in der Tat der Fall. Daher bin ich Herrn Professor Stern zu grossem Danke verpflichtet.

Der Sachverhalt ist folgendermassen klarzustellen.

Die Plancksche thermodynamische Funktion für ein Mol eines binären Gemisches lässt sich [in der früher[1] gewählten Bezeichnungsweise] schreiben:

$$\varphi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + D - (c_1 \ln n_1 + c_2 \ln n_2). \tag{1}$$

Dementsprechend gilt für ein Gemisch aus insgesamt $n = n_1 + n_2$ Molen:

$$(n_1 + n_2)\,\varphi = \Phi = n_1\varphi_1 + n_2\varphi_2 + (n_1 + n_2)\,D - (n_1 \ln c_1 + n_2 \ln c_2). \tag{2}$$

In der früheren Rechnung ist also an Stelle von D die Grösse $(n_1 + n_2)D$ einzusetzen, wobei D eine durch die Eigenart der Komponenten des Gemisches bestimmte Funktion des Molbruches c ist, welche für $c = 0$ und $c = 1$ verschwindet. An Stelle von $\frac{\partial D}{\partial n}$ heisst es nunmehr

$$\frac{\partial (n_1 + n_2) D}{\partial n} = D + \frac{dD}{dc}\,\frac{\partial c}{\partial n}\,.$$

Von dieser Grösse kann aber nicht allgemein behauptet werden, dass sie zwischen $c = 0$ und $c = 1$ irgendwo gleich Null sein muss.

Die von mir früher gezogenen Schlussfolgerungen sind also hinfällig.

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **101**, 235 (1922).

Charlottenburg, Ende Oktober 1922.